n° enregistrement
C.N.R.S.
A 012431

THESE de DOCTORAT D'ETAT

ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITE PIERRE et MARIE CURIE

paris 6

par

philippe GUERIN

pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences

polymérisation stéréospécifique du sulfure de propylène en phase homogène

soutenue le 19 mai 1976 devant le jury composé de :

Président G. CHAMPETIER

Examinateurs P. SIGWALT

S. BOILEAU

J.C. CHOTTARD

H. CHERADAME

Invité M. VERT

n° enregistrement
C.N.R.S.
A 0 12431

THESE de DOCTORAT D'ETAT

ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITE PIERRE et MARIE CURIE

paris 6

par

philippe GUERIN

pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences

polymérisation stéréospécifique du sulfure de propylène en phase homogène

soutenue le 19 mai 1976 devant le jury composé de :

Président G. CHAMPETIER

Examinateurs P. SIGWALT

S. BOILEAU

J.C. CHOTTARD

H. CHERADAME

Invité M. VERT

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

pour MARIE-FRANCE

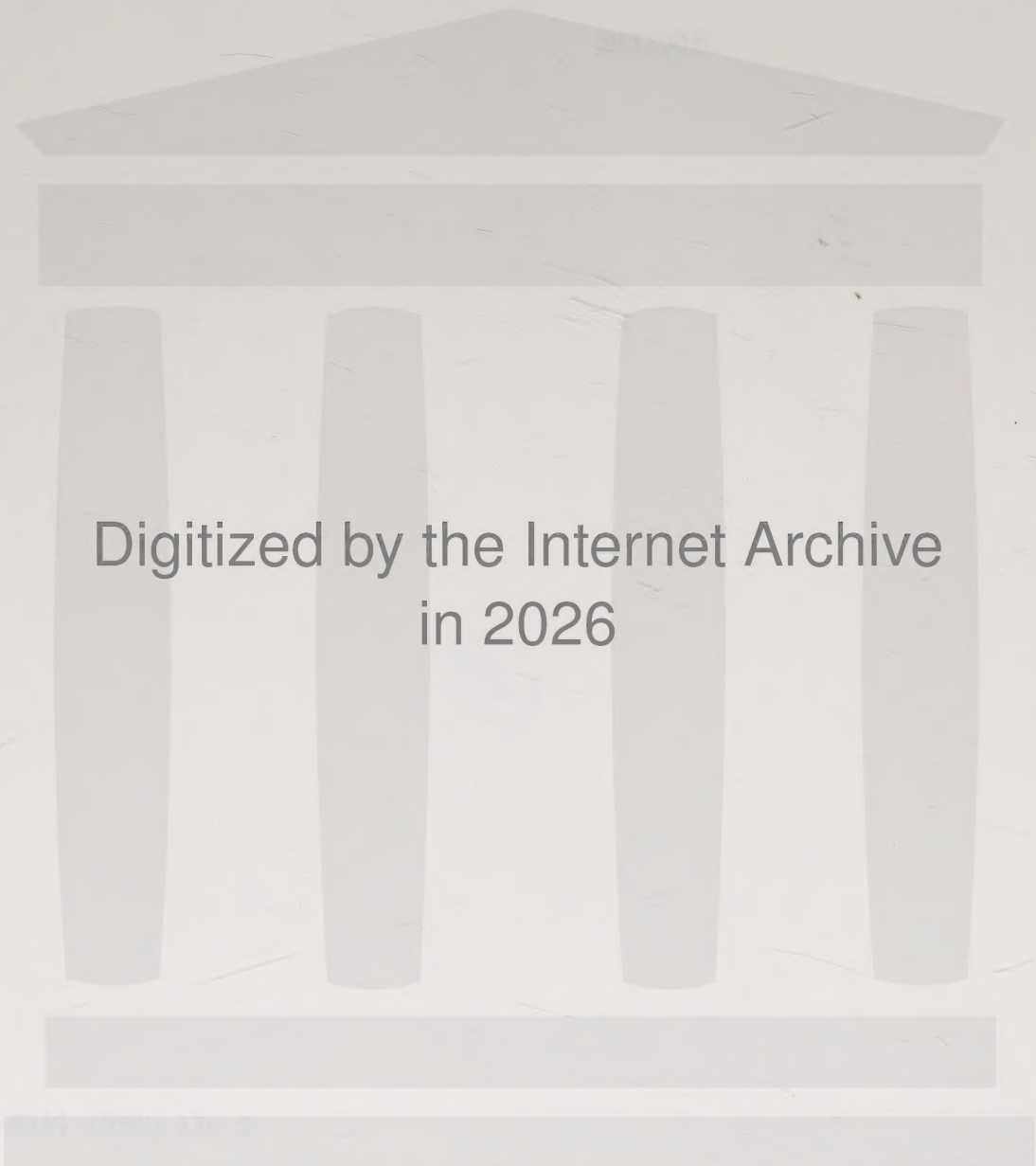
EMMANUEL

MARIE-ASTRID

NICOLAS

SEGOLENE

à MES CHERS PARENTS


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548120_0005

en souvenir de JEAN BOURDIN

et PAUL-LOUIS MANCHON

à mes étudiants du CHU NECKER-ENFANTS MALADES

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Université Pierre et Marie Curie (PARIS VI).

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur Pierre SIGWALT, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie qui m'a accueilli avec bienveillance dans son Laboratoire et a dirigé avec sollicitude ce travail.

Je remercie tout particulièrement Monsieur le Professeur Georges CHAMPETIER, Membre de l'Institut, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider mon jury de thèse.

J'adresse mes remerciements les plus vifs à Mademoiselle Sylvie BOILEAU, Maître de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, qui a bien voulu prendre part à la commission d'examen de cette thèse et qui a suivi avec le plus grand intérêt ces recherches. Son aide, ses conseils avisés et son dynamisme pour animer son groupe de recherches m'ont été d'un grand soutien.

Qu'il me soit permis de remercier spécialement Monsieur Hervé CHERADAME, Maître de Conférences à l'Ecole de Papeterie (Grenoble), qui s'est passionné pour la RMN du carbone 13 et a été à l'origine de l'étude sur le polysulfure de propylène.

Mes remerciements vont également à Monsieur Jean-Claude CHOTTARD, Maître de Conférences à l'Université René Descartes, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de participer à mon jury. Qu'il trouve ici l'expression de ma très sincère gratitude pour le véritable plaisir que j'éprouve d'être dans son équipe d'enseignement.

Je tiens à remercier Monsieur Michel VERT, Attaché de Recherches au CNRS, de l'Université de ROUEN, pour les nombreuses discussions que nous avons eues ensemble et qui a bien voulu faire partie de mon jury.

Je ne saurais oublier Monsieur K.J. IVIN, Professeur à l'Université de BELFAST (Irlande du Nord) qui m'a accueilli en stage dans son Laboratoire, ainsi que Monsieur Edwin LILLIE, son collaborateur.

Ce travail n'aurait pu aboutir sans la collaboration incessante de Monsieur Franck SUBIRA, Assistant à l'Université Pierre et Marie Curie, pour la partie RMN de l'étude, dans notre Laboratoire.

Nous remercions aussi Mademoiselle Suzanne TOPPET (Université de LOUVAIN (Belgique)) et Monsieur Jean-Yves LALLEMAND, Maître de Recherches au CNRS (Ecole Normale Supérieure), qui ont accepté de passer des échantillons sur leurs appareils de RMN.

Que Monsieur Nicolas SPASSKY, Maître de Recherches au CNRS, soit remercié pour son aide, ainsi que Monsieur Philippe DUMAS, pour nos longues discussions entre "hétérogènes" et "homogènes".

Merci aux membres du "Petit Labo", Nicole d'HAYER, sympathique voisine de hotte, Patrick HEMERY, Alain DEFFIEUX, Jacques MUCKENSTURM et à mes camarades de Laboratoire, pour le climat agréable qu'ils ont su faire régner et pour avoir endurer mes mauvaises odeurs pendant des années.

Je ne voudrais pas oublier pour leur collaboration technique Madame Monique CONTASSOT et Mademoiselle Jacqueline BERSON.

Enfin, ma reconnaissance va également à Madame Yanka QUIOT qui a assuré avec beaucoup de soin la frappe de ce travail, Mesdames Catherine BRETEY et Edith FARCY qui ont participé avec beaucoup d'efficacité à la réalisation pratique de ce travail.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 1

CHAPITRE 1 : POLYMERISATION DU SULFURE DE PROPYLENE PAR DES THIOLATES DE ZINC ET DE CADMIUM.....5

I - PREMIERS TRAVAUX RELATIFS A LA POLYMERISATION DU SULFURE DE PROPYLENE PAR DES SELS DE METAUX BIVALENTS....5

I - 1 LES CARBONATES DE ZINC ET DE CADMIUM.....5

I - 2 LES TARTRATES DE ZINC ET DE CADMIUM.....6

I - 3 LES THIOLATES DE ZINC ET DE CADMIUM.....6

II - RESULTATS PRELIMINAIRES CONCERNANT LA REACTION DE POLYMERISATION.....11

ÉTUDE DE LA POLYMERISATION.

II - 1 CHOIX DES AMORCEURS.....11

II - 2 CROISSANCE DES CHAINES.....12

1 - 1) MESURE DES MASSES MOLECULAIRES.....12

2 - 2) PLACE DU METAL DANS LA CHAINE MACROMOLECULAIRE.....14

II - 3 PHENOMENES D'ASSOCIATIONS DES CHAINES DE POLYMERES.....16

II - 4 OBTENTION DE POLYMERES STEREOREGULIERS.....19

II - 5 ORDRE EXTERNE EN MONOMERE.....20

II - 6 TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....21

6 - 1) PREPARATION DES THIOLATES.....21

6 - 2) PREPARATION DES SOLVANTS.....24

6 - 3) PREPARATION DU MONOMERE.....24

6 - 4) POLYMERISATION.....25

CHAPITRE II : ETUDE DE LA STEREOREGULARITE DES POLYMERES.....27
I - METHODES PHYSIQUES DE MESURE DE LA TACTICITE.....30
I - 1 ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE ET DIFFRACTION DES RAYONS X.....30
I - 2 RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU PROTON.....32
I - 3 RÉSONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU CARBONE 13.....40
3 - 1) PRINCIPE.....40
3 - 2) APPLICATION AUX POLYMERES.....42
3 - 3) SPECTRES DE POLYSULFURES DE PROPYLENE.....43
II - ECHELLE DE TACTICITE DES POLYMERES.....51
III - INFLUENCE DES DIFFERENTS FACTEURS PHYSIQUES OU CHIMIQUES SUR LA STEREOREGULARITE DES POLYMERES.....53
III - 1 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE POLYMERISATION.....54
III - 2 INFLUENCE DE L'AGENT D'AMORÇAGE.....55
III - 3 INFLUENCE DU SOLVANT.....56
III - 4 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN AGENT D'AMORÇAGE..57
III - 5 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN MONOMERE.....58
III - 6 INFLUENCE DU DEGRE D'AVANCEMENT DE LA POLYMERISATION.....59
IV - ETUDE PAR RMN DU ^{13}C D'UN COPOLYMERE SULFURE D'ETHYLENE-SULFURE DE PROPYLENE.....60
V - TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....63
V - 1 PREPARATION DU SULFURE DE PROPYLENE DEUTERIE.....63
V - 2 PREPARATION DU TARTRATE DE CADMIUM.....65
V - 3 DECONVOLUEUR DE COURBES.....65
V - 4 SPECTRES DE RMN.....66

CHAPITRE III : POLYMERISATION STEREOELECTIVE DU SULFURE DE PROPYLENE.....67

I - POLYMERES OPTIQUEMENT ACTIFS DE L'OXYDE DE PROPYLENE.....68

II - POLYMERISATION STEREOELECTIVE DES THIIRANNES.....73

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX.....75

III - 1 COMPARAISON ENTRE STEREOELECTION ET TACTICITE.....76

III - 2 HYPOTHESES SUR LES SITES STEREOELECTIFS....77

III - 3 INFLUENCE DU SOLVANT SUR LA STEREOELECTION.81

III - 4 INFLUENCE DE L'ACTIVITE OPTIQUE DU MONOMERE DE DEPART.....82

IV - TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....83

IV - 1 PREPARATION DU SULFURE DE PROPYLENE S(-)....83

IV - 2 PREPARATION DES SEMENCES.....85

CHAPITRE IV : ROLE DU METAL DANS LA REACTION DE POLYMERISATION STEREOSPECIFIQUE.....87

I - 1 STRUCTURE DE L'AGENT D'AMORCAGE.....88

I - 2 CRYOSCOPIE.....90

2 - 1) PRINCIPE DE LA MESURE.....90

2 - 2) RESULTATS.....91

2 - 3) TECHNIQUE EXPERIMENTALE.....92

II - COMPLEXATION DU DIMETHYLCADMIUM PAR LE SULFURE DE PROPYLENE.....94

II - 1 RESULTATS EXPERIMENTAUX.....94

II - 2 TYPE DE COMPLEXATION.....98

II - 3 TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....105

CHAPITRE V : DISCUSSION DES RESULTATS.....107

V - 1 DIFFERENCE DE COMPORTEMENT DU ZINC ET DU CADMIUM DANS LA REACTION DE POLYMERISATION.....108

V - 2 POLYMERISATION STÉRÉOSPECIFIQUE.....111

2 - 1) ÉTUDE DES SITES STEREOSELECTIFS.....111

2 - 2) POLYMERISATION STEREOELECTIVE.....118

2 - 3) MECANISME RÉACTIONNEL.....125

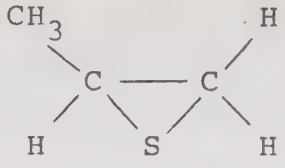
CONCLUSIONS.....129

REFERENCES.....133

INTRODUCTION.

La polymérisation et la copolymérisation des épisulfures font l'objet de nombreuses recherches dans différentes directions; tant du point de vue théorique (détermination de mécanismes réactionnels), que dans la perspective d'utiliser cette nouvelle classe de polymères à des fins industrielles.

Parmi les différents thiirannes, le sulfure de propylène (méthylthiiranne) a retenu l'attention de plusieurs



équipes de recherches depuis que S. BOILEAU(1) a obtenu des polymères de masses moléculaires élevées, par voie anionique.

Une telle polymérisation s'effectue sans réaction de transfert, ni de terminaison et conduit à des polymères "vivants" (centres actifs stables). L'attaque nucléophile par l'ion thiolate s'opère sur le carbone le moins substitué du monomère. Une étude détaillée de la polymérisation anionique du sulfure de propylène a été effectuée dans le tétrahydrofuranne en particulier, et a mis en évidence le fait que la propagation a lieu par l'intermédiaire de paires d'ions en équilibre avec des ions libres (2 à 5).

La polymérisation cationique de ce monomère peut conduire également à des hauts polymères par l'intermédiaire des ions sulfonium (1-6-7).

Si l'on consulte les différentes revues relatives au sulfure de propylène (8 à 14), on constate que les polymères obtenus en utilisant des agents d'amorçage classiques, en polymérisation anionique ou cationique, sont, dans tous les cas, amorphes.

MACHON(15) a pu préparer un polysulfure de propylène cristallin de masse moléculaire élevée en utilisant le système d'amorçage dérivant de la réaction entre le diéthylzinc et l'eau. Le mécanisme d'une telle polymérisation est stéréosélect

Des produits cristallins ont aussi été préparés en utilisant comme systèmes d'amorçage des dérivés du zinc ou du cadmium(16-17), ou d'autres dérivés organométalliques(18-19).

Mais si le mécanisme de la polymérisation anionique du sulfure de propylène, en phase homogène, est maintenant bien connu dans le cas de contre ions alcalins(20-5), il n'en est pas de même pour les polymérisations stéréospécifiques. En effe il est difficile d'obtenir beaucoup d'informations sur le mécanisme de ce type de polymérisation en raison de l'insolubilit des amorceurs utilisés dans le milieu réactionnel.

Par conséquent, une étude plus approfondie de la polymérisation stéréospécifique ne pouvait être réalisée que si l'on disposait d'agents d'amorçage solubles, permettant ains de travailler en milieu homogène et de connaître les entités réactives.

Les thiolates de cadmium et de zinc répondent à ce critère.

En effet, COOPER et Coll.(21) ont montré que ces composés préparés à partir de thiols possédant un groupe donneu capable de se coordiner avec le métal, sont des amorceurs très efficaces et se dissolvent très rapidement au cours de l'amorça

Nous avons donc pu entreprendre l'étude de la polymérisation stéréospécifique du sulfure de propylène en phase homogène avec les amorceurs étudiés par COOPER.

Dans un Premier Chapitre, nous nous intéresserons à la croissance des chaînes de polysulfure : obtention de polymères vivants, étude des masses moléculaires, place du métal dans la macromolécule, existence d'associations entre les chaînes, conditions pour obtenir des polymères cristallins.

Dans le Chapitre II, nous exposerons les méthodes qui permettent de connaître la régularité de la chaîne, en utilisant la résonance magnétique nucléaire du carbone 13, et nous mettrons ainsi en évidence les différents facteurs de la polymérisation qui ont une influence sur la tacticité des polysulfures.

L'identification des sites actifs et la connaissance de leur géométrie sont importantes pour appréhender le phénomène de la stéréosélection. Pour faire avancer le problème, nous avons choisi deux voies.

D'une part, l'utilisation de semences optiquement actives préparées à partir de l'un des énantiomères du sulfure de propylène; elles servent à étudier l'insertion préférentielle de l'un ou l'autre des énantiomères dans la chaîne macromoléculaire, lors de la polymérisation stéréospécifique du monomère racémique.

Les réactions de stéréoélection font l'objet du Troisième Chapitre.

D'autre part, nous avons étudié l'agent d'amorçage et la complexation du sulfure de propylène sur le cadmium (Chapitre IV).

Nous terminerons en faisant la synthèse de l'ensemble de ce travail dans le but de proposer un mécanisme pour la polymérisation stéréospécifique du sulfure de propylène en phase homogène.

CHAPITRE I

POLYMERISATION DU SULFURE DE PROPYLENE PAR DES THIOLATES DE ZINC ET DE CADMIUM.

I) PREMIERS TRAVAUX RELATIFS A LA POLYMERISATION DU SULFURE DE PROPYLENE PAR DES SELS DE METAUX BIVALENTS.

La polymérisation du sulfure de propylène peut être amorcée par de nombreux sels des métaux du groupe II B, à savoir le zinc, le cadmium et le mercure. Dans cette série on peut citer(22-23) les hydroxydes, les oxydes, les carbonates, les sulfures, les thiolates, les tartrates, les xanthates, les dithiocarbamates et les thiocarboxylates de cadmium, zinc et mercure ;ainsi que les silicates et les acétates de cadmium et enfin, les peroxydes, les chromates, les adipates et les oxalates de zinc et de mercure.

Nous allons examiner les réactions de polymérisation amorcées par les carbonates, les tartrates et les thiolates de zinc et de cadmium.

I - 1) LES CARBONATES DE ZINC ET DE CADMIUM

La polymérisation du sulfure de propylène amorcée par les carbonates a été effectuée en phase aqueuse à la température ordinaire.Elle conduit, dans le cas du carbonate de zinc, à un polymère amorphe, et dans le cas du carbonate de cadmium, à un polymère partiellement cristallin, ayant un point de fusion voisin de 40°C et une viscosité intrinsèque de 2,5 dl/g dans le

toluène à 35°C); la température de transition vitreuse est de -50°C. La partie cristalline a une structure isotactique. L'activité catalytique de ces carbonates est accrue par chauffage préalable de l'amorceur à des températures comprises entre 140 et 350°C, au-dessous de leurs températures de dégradation.

Le mécanisme est supposé de type anionique coordiné.

I - 2) LES TARTRATES DE ZINC ET DE CADMIUM

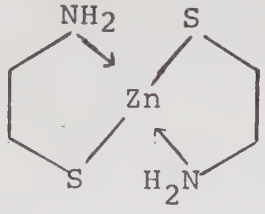
Les tartrates optiquement actifs ou racémiques de cadmium et de zinc amorcent la polymérisation du sulfure de propylène, en masse ou en solution, à la température ordinaire. Les polymères obtenus ont une masse moléculaire élevée. Lorsqu'on utilise l'un des antipodes optiques du sulfure de propylène, on obtient un polymère très stéréorégulier possédant un pouvoir rotatoire élevé par comparaison avec des polymères préparés à partir d'autres amorceurs(24). Le résultat semble indiquer que l'on est en présence d'un mécanisme anionique avec ouverture exclusive du cycle au niveau de la liaison carbone primaire-soufre.

I - 3) LES THIOLATES DE ZINC ET DE CADMIUM.

Il est bien connu que la plupart des thiolates sont des agents d'amorçage de la polymérisation du sulfure de propylène(25). Mais l'inconvénient de ces amorceurs réside dans le fait que ni les concentrations en espèces actives, ni le mécanisme de croîssance des chaînes, ne sont déterminés avec certitude. Depuis que NOSHAY et PRICE(26) ont proposé un mécanisme de polymérisation coordinée pour le phénylthiirane amorcé par un thiolate de cadmium, le centre de recherches de la DUNLOP s'est intéressé particulièrement aux amorceurs solubles afin de pouvoir contrôler les masses moléculaires et leurs distributions.

R.T.WRAGG (27) a ainsi préparé des thiolates de zinc ou cadmium à partir de thiols ayant un substituant en β capable de se coordiner à l'atome de métal. De tels composés sont souvent très solubles dans le monomère ou les solvants organiques.

Ces thiolates peuvent être obtenus à partir de thiols aliphatiques (réactions du butanethiol ou de l'éthanedithiol avec des sels de zinc ou de cadmium en milieu alcoolique contenant de l'ammoniac); mais ceux-là sont peu intéressants en raison de leur faible solubilité. Même en augmentant la taille du groupement alcoyle, l'accroissement de solubilité n'est pas appréciable. A des pH supérieurs à 7, des sels de zinc solubles réagissent avec le β aminoéthanethiol pour donner un produit qui cristallise sous une forme bien définie. Il est admis que ce composé a une structure tétraédrique du type "papillon".



Un certain nombre d'autres composés peuvent être préparés à partir d'aminothiols, de β oxo ou β thiathiols.

Enfin le thiolate de cadmium ou de zinc le plus utilisé est l'allylthiolate : $Cd(S - CH_2 - CH = CH_2)_2$ ou $Zn(S - CH_2 - CH = CH_2)_2$. Tous ces composés sont stables à l'air. Lors de l'addition de monomère, ils se dissolvent très rapidement.

Dans tous les cas, W. COOPER (28) a constaté une période d'induction, puis une accélération de la vitesse dans les premiers stades de la polymérisation. Il l'impute à la présence d'impuretés retardatrices ou à une réaction d'amorçage lente.

L'accroîssement des masses moléculaires en fonction du taux de conversion semble montrer que la polymérisation s'effectue par l'intermédiaire d'espèces "vivantes", d'autant plus que la réaction reprend rapidement par addition d'une nouvelle quantité de monomère.

La polymérisation par des sels de cadmium dans le benzène est du premier ordre par rapport au monomère et par rapport à l'agent d'amorçage. Des constantes de vitesse de propagation ont été déterminées : $kp = 7.10^{-2}$ $1.mole^{-1}$ sec^{-1} à 50°C, et 2.10^{-2} $1.mole^{-1}$ sec^{-1} à 30°C.

Avec les thiolates de zinc, le comportement semble plus complexe : les périodes d'induction sont plus marquées et il semble y avoir un changement d'ordre en particulier pour des concentrations élevées en agent d'amorçage (2.10^{-2} mole/l). Les valeurs approchées des constantes sont $kp = 3.10^{-3}$ $1.mole^{-1}$ sec^{-1} à 50°C et 4.10^{-4} $1.mole^{-1}$ sec^{-1} à 30°C.

Des polymères de masse moléculaire élevée ont été préparés à basse température avec des concentrations en agents d'amorçage peu importantes.

L'introduction de thiols dans le réacteur entraîne un abaissement des masses moléculaires : ils jouent le rôle d'agents de transfert.

COOPER(21) a montré que les polymères préparés à partir de thiolates de cadmium peuvent devenir durs et opaques à la température ordinaire. Ils fondent à 52°C et les clichés de rayons X présentent deux pics à $2\theta = 18°$ et 20,4°.

D. R. MORGAN et R. T. WRAGG(29) ont ensuite étudié l'influence des amines aliphatiques sur la polymérisation du sulfure de propylène amorcée par les thiolates. Ils ont constaté que la vitesse décroît par addition d'amines primaires ou de diamines, mais augmente quand on ajoute des amines secondaires ou tertiaires. Quant aux masses moléculaires, elles ne semblent pas être affectées par la présence d'amines tertiaires

lors de la polymérisation, alors qu'elles décroissent avec les amines primaires et secondaires. Les amines tertiaires, contrairement à celles du type R_2NH (R = alcoyle ou H) ne peuvent conduire à des aminothiols; le sulfure de propylène est lentement polymérisé par des bases comme la triéthylamine(30). Pour les diamines aliphatiques on suppose que par complexation avec le métal, les centres actifs ne sont pas détruits, mais que la polymérisation est lente.

STOKES(31) a effectué une étude sur les masses moléculaires de polysulfures de propylène préparés avec les catalyseurs complexes au cadmium ou zinc; il a établi une relation entre la masse moléculaire et la viscosité intrinsèque du polymère :

$$|\eta| = 5{,}036.10^{-6}\ M^{0,78} \quad \text{(dl/g, dans le benzène à 31°C)}$$

à partir des masses moléculaires moyennes en poids obtenues par des mesures de turbidité (α = 4358 Å) sur des solutions benzéniques.

PEPPER(32), de son côté, a déterminé différentes relations comparables en utilisant le phénylallythiolate de cadmium, à 25°C

$$|\eta|_{ml/g} = 1{,}40 \times 10^{-2}\ M^{0,68} \quad \text{dans le toluène}$$

$$= 2{,}50 \times 10^{-2}\ M^{0,66} \quad \text{dans le tétrahydrofuranne}$$

$$= 2{,}74 \times 10^{-2}\ M^{0,63} \quad \text{dans le benzène}$$

$$= 9{,}42 \times 10^{-2}\ M^{0,50} \quad \text{dans un mélange 31 \% n-heptane/toluène}$$

W. COOPER et D.R. MORGAN(33) ont constaté un dégagement assez important de propène lors de la polymérisation du sulfure de propylène par les thiolates de cadmium, à des températures comprises entre 30 et 50°C, mais il ne semble pas qu'il y ait de relation évidente avec la quantité d'amorceur utilisée et la température de polymérisation; le propène apparaît uniquement en cours de polymérisation. Dans le cas des thiolates de cadmium, la quantité de propène varie entre 0,2 et 0,5 % du poids de monomère, alors qu'avec le zinc, la quantité recueillie peut aller jusqu'à 15 %. Les quantités de soufre incorporé dans la chaîne sont en accord avec celles du propène dégagé. W. COOPER a relié ce phénomène à la distribution des masses moléculaires : les polymères préparés à partir des cadmiens ont un rapport $\frac{\overline{Mp}}{\overline{Mn}}$ qui varie entre 2,5 et 3,7, alors que ce rapport est compris entre 10 et 15 pour les polymères obtenus à partir des zinciques.

Le dégagement de propène doit coïncider avec l'incorporation de soufre dans la chaîne sous forme d'enchaînements di ou polysulfure.

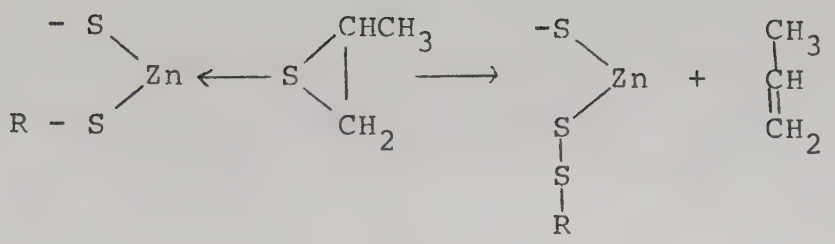
Les polymères sont traités par des mélanges de n-butanethiol avec la tri n-butylphosphine dans un mélange éthanol-eau pour donner des produits de faible masse moléculaire, terminés par des groupements thiol.

D'importantes quantités de soufre peuvent être éliminées par traîtement avec la triphénylphosphine.

$$-R-S_x- + (x-1)\ R'_3P + H_2O \longrightarrow R(SH)_2 + (x-2)R'_3PS + R'_3PO$$

$$-R-S_x- + (x-1)\ R'O_3P \longrightarrow R'SRSP(O)(OR')_2 + (x-2)(RO)'_3PS$$

La formation de liaisons polysulfure est due à une réaction annexe lors de l'étape d'insertion du monomère dans la chaîne, schématisée ainsi



L'instabilité des polymères préparés à partir d'un sel de zinc peut être due à une élimination de sulfure de zinc avec formation d'un polymère qui ne croît plus, d'où l'existence de très faibles masses dans le cas où la quantité de propène dégagée est importante.

$$P_a - S_x - Zn - S - P_b \longrightarrow P_a - S_x - P_b + ZnS$$

Ce problème des liaisons disulfure a été repris par L. SOUSSELIER (34) à partir de différents modèles contenant une liaison S-S en utilisant en particulier comme agent chimique de coupure le méthyl-9 fluorénylsodium.

II) RESULTATS PRELIMINAIRES CONCERNANT LA REACTION DE POLYMERISATION.

II - 1) CHOIX DES AMORCEURS.

Les thiolates de zinc ou de cadmium utilisés contiennent soit une liaison éthylénique en β soit un atome de soufre en γ, capables de se coordiner avec l'atome de métal.

L'agent d'amorçage le plus utilisé est l'allylthiolate de zinc ou de cadmium; il n'est pas directement soluble dans les solvants organiques, mais se dissout très rapidement quand on ajoute le sulfure de propylène.

Au contraire, le butyl-2 thiaéthylthiolate se dissout dans le benzène, le toluène et le tétrahydrofuranne, et la structure de ce thiolate peut donc être facilement étudiée.

La solubilité de ces composés dépend surtout de la grosseur

des groupements attachés au soufre : en effet, l'éthyl-2 thiaéthylthiolate n'est plus soluble. Par contre, la substitution d'un hydrogène du groupement méthylénique central par un méthyle comme dans $(C_2H_5 - S - CH_2 - CH(CH_3) S)_2$ Cd , conduit à un composé soluble. Tous les thiolates de zinc ou de cadmium sont stables à l'air. L'insolubilité des allylthiolates s'explique certainement par des associations importantes entre les molécules conduisant à des structures polymériques. Ces associations se relâchent quand on augmente la dimension des substituants de la molécule; le butyl-2 thiaéthylthiolate de cadmium a un aspect dur et cassant et présente une zone de ramollissement, en analyse thermique différentielle, entre 40 et 80°C. De même, si le méthyl-1 thia-3 pentanethiolate est un solide, le diméthyl-1,4 dithia-3,6 octanethiolate à l'aspect d'une cire molle.

II - 2) CROISSANCE DES CHAINES.

II - 2 - 1) Mesure des masses moléculaires

L'existence de polymères vivants a tout d'abord été confirmée. Nous avons ajouté du sulfure de propylène à une solution de polymère de masse moléculaire 54.000, amorcée par l'allylthiolate de cadmium. Le polymère ainsi obtenu a une masse moléculaire de 112.000 (mesurée par osmométrie) pour une valeur théorique de 108.000. La manipulation a été renouvelée avec de l'allylthiolate de zinc ($\overline{Mn}_{th}$ = 86.000 $\overline{Mn}_{obs}$ = 83.000).

La polymérisation a bien lieu par l'intermédiaire de centres actifs stables sans réactions de terminaison importantes puisque l'augmentation de la masse moléculaire des chaînes est proportionnelle à la quantité de monomère ajouté.

Avant d'étudier la réaction de polymérisation stéréospécifique, il est important de préciser la distribution des masses moléculaires puisque les études précédentes avaient

montré un rapport $\overline{Mp}/\overline{Mn}$ pouvant varier de 2,5 à 15 selon l'agent d'amorçage utilisé(29). Pour éviter que la réaction d'amorçage ne perturbe la distribution des masses, puisque l'on constate une période d'induction(28), toutes les polymérisations ont été effectuées sur des semences ($\overline{DP}_n \simeq 150$).

Cette technique est couramment utilisée pour l'étude de la polymérisation anionique du sulfure de propylène. Dans le tableau I nous avons rassemblé les mesures des masses moléculaires effectuées par osmométrie et diffusion de lumière.

D'une façon générale, tous les polymères obtenus possèdent une distribution étroite des masses.

TABLEAU I

Masses moléculaires des polysulfures de propylène amorcés par des thiolates de cadmium et de zinc.

Agent d'amorçage	Solvant et température de polymérisation.	$\overline{Mn}_{th}$ (a) ($\times 10^{-3}$)	$\overline{Mn}_{osm.}$ (b) ($\times 10^{-3}$)	$\overline{M}_p$ (c) ($\times 10^{-3}$)	$\frac{\overline{M}_p}{\overline{M}_n}$
$Cd(S\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH_2)_2$	benzène 20°C	70	65	88	1,35
$Cd(S\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH_2)_2$	benzène 10°C	81	87	85	0,98
$Cd(S\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH_2)_2$	toluène 0°C	70	75	115	1,53
$Cd(S\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH_2)_2$	THF 0°C	133,5	115	119	1,03
$Cd(S\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH_2)_2$	THF 0°C	93	96	103	1,07
$Cd(S\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}S\text{-}Bu)_2$	Toluène 0°C	167	166	183	1,10
$Zn(S\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH_2)_2$	Toluène 0°C	66,5	75	85	1,13
$Zn(S\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH_2)_2$	Toluène 20°C	76,5	76	98	1,29

a) calculée d'après la relation $\overline{DP}_n = (M)/(C)$

b) mesurée par osmométrie dans le toluène à 37°C

c) mesurée par diffusion de lumière dans le benzène à 25°C

II - 2 - 2) Place du métal dans la chaîne macromoléculaire

Puisque les thiolates de cadmium et de zinc ont deux groupements symétriques dans leur molécule, la croissance des chaînes peut avoir lieu sur une seule des valences du métal, ou bien sur les deux. Dans le dernier cas, chaque macromolécule contient en son milieu un atome de zinc ou de cadmium lié à deux groupements thiolates. Elle est coupée en deux parties après élimination du métal. Si on appelle (M) et (C) les concentrations en monomère et en agent d'amorçage, en molarité, le degré de polymérisation moyen en nombre du polymère traité est alors égal à :

$$\overline{DP}_n = (M)/_{2(C)}$$

Si la croissance a lieu sur une seule des valences du zinc ou du cadmium, on ne doit pas observer de changement de masse moléculaire du polymère après élimination du métal et l'on a alors : $\overline{DP}_n = (M)/_{(C)}$.

C'est bien ce que l'on constate en examinant les résultats du tableau II.

Par exemple, pour le polymère préparé dans le toluène à 20°C avec l'allylthiolate de zinc, la masse osmométrique ne varie pas après traitement par le butanethiol dans le benzène à reflux pendant une heure. L'élimination du zinc de la chaîne a été vérifiée par spectroscopie d'absorption atomique. Le métal se trouve donc à l'extrémité de la macromolécule. Il en est de même pour des échantillons préparés à partir de thiolates de cadmium à 0°C et 20°C. L'abaissement notable de la masse osmométrique des polymères préparés à 50°C et traités ensuite par un thiol, s'explique par des phénomènes de dégradation. En effet, un deuxième traitement de ces polymères par le butanethiol entraîne une nouvelle décroissance de la masse moléculaire.

TABLEAU II

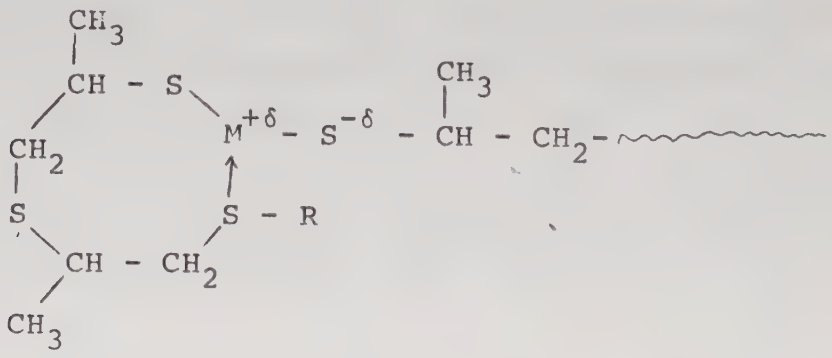
Masses moléculaires du polysulfure de propylène avant et après élimination du métal.

Agent d'amorçage	Solvant et température de polymérisation.	Echantillon	$\overline{Mn}_{th}$ * ($\times 10^{-3}$)	$\overline{Mn}$ osm. $\times .10^{-3}$	Quantité de métal 10^{-6}
$Cd(S-CH_2-CH=CH_2)_2$	Benzène 0°C	A	155	144	1500
	0°C	B	155	146	100
		C	155	146	250
$Cd(S-CH_2-CH_2-S-Bu)_2$	Toluène	A	98	90	2200
	20°C	B	98	84	200
		C	98	83	-
$Cd(S-CH_2-CH=CH_2)_2$	Toluène	A	156	93	-
	50°C	D	156	56	-
$Zn(S-CH_2-CH=CH_2)_2$	Toluène	A	76,5	76	1700
	20°C	D	76,5	73	60
$Zn(S-CH_2-CH=CH_2)_2$	Toluène	A	160	66	-
	50°C	D	160	30	-
$Zn(S-CH_2-CH=CH_2)_2$	Toluène	A	142	60	-
	50°C	B	142	49	-
		E	142	38	-

* calcul d'après $\overline{DP}_n = {}^{(M)}/_{(C)}$

A : polymère non traité. B : polymère traité par un thiol pendant 0,5 heure. C : polymère traité par de l'acide picrique pendant 0,5 heure. D : polymère traité par un thiol pendant 1 heure. E : polymère traité pendant 2 heures par un thiol.

On peut penser que lors de la réaction d'amorçage, une ou deux molécules de sulfure de propylène s'insèrent dans le deuxième groupement porté par le métal de façon à former une boucle stable reliée par un atome de soufre au cadmium ou zinc, la croissance de la chaîne ne s'effectuant que sur la deuxième valence du métal.



II - 3) PHENOMENES D'ASSOCIATIONS DES CHAINES DE POLYMERES.

Très rapidement, lors de la polymérisation avec le thiolate de zinc ou de cadmium comme agent d'amorçage, les solutions deviennent visqueuses et peuvent conduire même à des gels dans le toluène ou le benzène. Nous avons effectué des mesures de viscosité sur les solutions de polymère, sous vide, suivant la technique mise au point lors de l'étude des associations entre chaînes de polysulfure de propylène amorcées par le carbazylsodium pour des concentrations en agent d'amorçage supérieures à 10^{-3}M(4).On constate dans le Tableau III que si l'on ajoute une petite quantité de tétrahydrothiophène (THT) à une solution de polymère vivant dans le toluène ou le benzène, la viscosité de la solution baisse fortement. Par addition ultérieure d'un agent très complexant du métal, comme l'éthylènediamine par exemple, on constate à nouveau une diminution du temps d'écoulement de la solution dans le viscosimètre.

TABLEAU III

Mise en évidence des associations des chaînes vivantes de polysulfure à la température ordinaire.

	Agent d'amorçage	Solvant	(C) mole/l	T_v/T_{THT}	T_{THT}/T_t	T_v/T_t
I	$Cd(S-CH_2-CH_2-S-C_2H_5)_2$	benzène	$1,5.10^{-3}$	gel/4 heures	35	
II	$Cd(S-CH_2-CH=CH_2)_2$	toluène	5.10^{-4}	4,4	6	
III	$Cd(S-CH_2-CH=CH_2)_2$	THF	$4,7.10^{-4}$	1	9,75	
		(a)	$6,5.10^{-4}$	1	17	
		(a)	$9,10^{-4}$	1	27	
IV	$Cd(S-CH_2-CH=CH_2)_2$	THF (b)	$4,7.10^{-4}$	1	10,1	
V	$Cd(S-CH_2-CH=CH_2)_2$	THF	5.10^{-4}	-	-	10,5
		THF +SP(c)	5.10^{-4}	-	-	10,4
VI	$Cd(S-CH_2-CH=CH_2)_2$	THT	2.10^{-3}	-	-	10
VII	$Cd(S-CH_2-CH=CH_2)_2$	HMPT	$1,5.10^{-3}$	-	-	1
III	$Zn(S-CH_2-CH=CH_2)_2$	toluène	$1,4.10^{-3}$	gel/2 h	3,5	
IX	$Zn(S-CH_2-CH=CH_2)_2$	THF	$1,5.10^{-3}$	1	5	

T_v : temps d'écoulement de la solution de polymère vivant (en heure)

T_{THT} : temps d'écoulement après addition de tétrahydrothiophène (2 % en volume) (en heure)

T_t : temps d'écoulement de la solution après addition d'éthylène-diamine ou désactivation par l'acide picrique

(M) ≃ 1 mole/l

(a) autoconcentré par distillation de solvant dans un tube de garde annexe

(b) mesures effectuées à 0°C

(c) mesures effectuées après addition de 0,3 ml de sulfure de propylène (SP).

Il doit donc exister deux types d'associations intermoléculaires dans le benzène : d'une part, des associations entre les extrémités vivantes, analogues à celles mise en évidence sur les extrémités thiolates de sodium dans le tétrahydrofuranne(4) et d'autre part des associations entre les atomes de soufre de la chaîne et des atomes de cadmium ou de zinc. De telles associations doivent exister entre le lithium et des atomes de soufre du polysulfure de propylène amorcé par des sels de lithium dans le tétrahydrofuranne(35). En effet, par addition de tétrahydrothiophène, Fetters a constaté une décroissance importante de la viscosité des solutions de polymères vivants. Il attribue la disparition des gels à la complexation préférentielle du soufre du tétrahydrothiophène sur le lithium, remplaçant l'association soufre de la chaîne-métal.

Dans notre système aussi, lorsque les polymérisations sont effectuées dans le tétrahydrofuranne ou le tétrahydrothiophène, ce type d'association disparaît puisque l'addition de THF ou THT à une solution de polymère vivant dans le benzène fait diminuer la viscosité du milieu (Tableau III, expériences I et II); il ne doit subsister que les interactions entre les extrémités ioniques. L'addition d'éthylènediamine à des solutions de polymères vivants dans ces solvants polaires diminue la viscosité du milieu; l'amine doit donc se complexer sur le cadmium ou le zinc à la place du soufre formant l'extrémité vivante d'une autre chaîne.

Dans l'hexaméthylphosphotriamide, il n'y a plus du tout d'associations puisque l'addition d'un agent complexant comme l'éthylènediamine ne modifie pas la viscosité de la solution (expérience VII).

On remarque que ces associations n'augmentent pas sensiblement quand on abaisse la température de 20 à 0°C (expériences III et IV).

Avec les thiolates de zinc, les associations entre

les extrémités des chaînes sont moins importantes que pour les solutions de polymère préparées à partir de thiolates de cadmium (expériences IV et IX). Enfin, l'addition de sulfure de propylène ne modifie pas le rapport $\frac{T_v}{T_t}$ (expérience V); le monomère n'empêche donc pas les associations entre extrémités de chaînes.

II - 4) OBTENTION DE POLYMERES STEREOREGULIERS

L'aspect des polysulfures de propylène obtenus change avec leur mode de préparation. Certains sont transparents et élastiques et ne manifestent aucun point de fusion en analyse thermique différentielle, alors que d'autres durcissent très rapidement après précipitation et deviennent opaques; ces échantillons présentent un point de fusion caractéristique en analyse thermique différentielle et sont donc cristallins.

Nous avons examiné successivement l'influence de la température de polymérisation, de la nature de l'agent d'amorçage et du solvant sur la cristallinité des produits obtenus. Ces résultats sont rassemblés dans le Tableau IV.

Lorsque la température de polymérisation en solution est supérieure à 10°C, nous n'avons pas obtenu de polymères cristallins. D'autre part, en utilisant différents thiolates de cadmium solubles ou non initialement dans les solvants organiques employés, nous avons pu préparer, à basse température, des polymères cristallins; ce qui n'est pas le cas des polymères amorcés par les thiolates de zinc. Enfin, on constate que même préparés à 0°C dans les solvants polaires comme le tétrahydrofuranne ou tétrahydrothiophène, les polymères peuvent être encore stéréoréguliers et que seul l'hexaméthylphosphotriamide ou bien l'addition d'un agent complexant comme l'éthylènediamine empêchent la formation d'enchaînements réguliers lors de la polymérisation.

TABLEAU IV

Variation de la cristallinité du polysulfure de propylène avec les conditions expérimentales

Température de polymérisation	Agent d'amorçage	Solvant	(C) mole/l	(M) mole/l	Etat du polymère
20°C	$Cd(S-CH_2-CH=CH_2)_2$	benzène	$1,7.10^{-3}$	2,5	amorphe
20°C	$Cd(S-CH_2-CH_2-S-Bu)_2$	toluène	$2,4.10^{-3}$	2,5	amorphe
10°C	$Cd(S-CH_2-CH=CH_2)_2$	toluène	$2,9.10^{-3}$	2,5	cristallin
0°C	$Cd(S-CH_2-CH=CH_2)_2$	toluène	2.10^{-3}	2,7	cristallin
0°C	$Zn(S-CH_2-CH=CH_2)_2$	toluène	$7,5.10^{-3}$	5,2	amorphe
0°C	$Cd(S-CH_2-CH=CH_2)_2$	THF	3.10^{-3}	3,9	cristallin
0°C	$Cd(S-CH_2-CH=CH_2)_2$	HMPT	3.10^{-3}	3,9	amorphe
0°C	$Cd(S-CH_2-CH=CH_2)_2$	THT	3.90^{-3}	4	cristallin

II - 5) ORDRE EXTERNE EN MONOMERE

Si on appelle $(M_{O,X})$ et $(M_{O,y})$ deux concentrations initiales en monomère, (M_x) et (M_y) les concentrations en monomère ayant réagi au bout du même temps t proche de l'origine, on peut admettre que $\frac{V_{O,x}}{V_{O,y}} = \frac{(M_x)}{(M_y)}$ et l'ordre de la réaction par rapport au monomère peut être donné par l'expression :

$$\alpha = \frac{\log \frac{V_{O,x}}{V_{O,y}}}{\log \frac{(M_{O,x})}{(M_{O,y})}}$$

Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le Tableau V. On constate que l'ordre externe est voisin de 1.

TABLEAU V

Ordre externe en monomère

xpérience	(M_O) mole/litre	(M) mole/litre	$\log \frac{(M_{O,x})}{(M_{O,y})}$	$\log \frac{M_x}{M_y}$	α
A	6,4	1,01	$\log \frac{(M_{O,A})}{(M_{O,B})} = 0,412$	$\log \frac{M_A}{M_B} = 0,504$	1,22
B	4,2	0,61	$\log \frac{(M_{O,B})}{(M_{O,C})} = 0,304$	$\log \frac{M_B}{M_C} = 0,327$	1,07
C	3,1	0,44	$\log \frac{(M_{O,A})}{(M_{O,C})} = 0,725$	$\log \frac{M_C}{M_A} = 0,831$	1,15

II - 6) TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II - 6 - 1) Préparation des thiolates

Tous les thiolates sont préparés par réaction de l'acétate de zinc ou de cadmium avec les thiols correspondants, en quantités stoechiométriques, dans le méthanol à reflux. Pour les alcoylthiolates, un produit blanc précipite très rapidement; il est filtré puis purifié dans un extracteur (kumagawa) par lavage à l'eau et méthanol avant d'être séché sous vide poussé.

Dans le cas des thiolates solubles dans les solvants organiques, la préparation a lieu en présence d'une solution aqueuse ammoniacale.

Une huile lourde apparaît après refroidissement.

Le mélange est versé dans l'eau, et le thiolate est extrait au benzène et séché sur $MgSO_4$.

Après lavages successifs à l'éther éthylique, le résidu visqueux est séché sous vide.

TABLEAU VI

Thiols utilisés pour la préparation des amorceurs.

Composés	Solubilité du thiolate dans les solvants organiques.
I $H - S - CH_2 - CH = CH_2$	-
II $H - S - CH_2 - CH_2 - S - C_2H_5$	-
III $H - S - CH_2 - CH_2 - S - C_6H_5$	-
IV $H - S - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}} - CH_2 - S - C_2H_5$	+
V $H-S-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-CH_2-S-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-CH_2-S-C_2H_5$	+
VI $H - S - CH_2 - CH_2 - S - C_4H_9$	+

I est un produit commercial. Il est purifié par distillation

$$Eb_{760} = 67 - 68°C$$

II - III - VI : On part de l'alcool correspondant commercial que l'on transforme en chlorure avant de passer au thiol.

Par exemple pour $C_4H_9SC_2H_4SH$(VI) : dans un tricol on chauffe à reflux 20 g de thia-3 hexanol avec 15 g d'acide chlorhydrique concentré et 5 g de chlorure de calcium pendant quatre heures sous atmosphère d'azote.

Le produit recueilli est distillé à la pression de 13 mm de Hg ($Eb_{13} = 82°C$). Le rendement est de 85 %.

Ensuite 10 g de chlorure sont introduits goutte à goutte dans un ballon contenant 7 g de thiourée et 25 ml d'eau. Après addition, la température du mélange réactionnel est portée à 50 - 60°C; après un quart d'heure, le milieu devient homogène et la réaction démarre brutalement ($\Delta\theta \simeq 20°C$). On la laisse se poursuivre pendant quatre heures.

L'hydrolyse du sel de thiouronium est réalisée à l'aide d'une solution de soude à 10 % (léger excès (10 %) de soude par rapport à la quantité stoechiométrique).Par décantation, on sépare une couche organique surnageante qui contient le mercaptan. La phase aqueuse restante est alors neutralisée par une solution aqueuse d'acide sulfurique : le mercaptan ainsi régénéré est extrait à l'heptane. Le lavage de la solution aqueuse par l'heptane est repété trois fois. Les différentes fractions sont rassemblées; l'heptane est évaporé et on recueille le thiol par distillation (Fb_{10} = 93°C) (rendement 69 %).

La préparation du thia-3 pentanethiol est identique ($ClCH_2CH_2SC_2H_5$ Fb_{22} = 63°C; $HSCH_2CH_2SC_2H_5$ Eb_{15} = 75°C).

IV et V : Le méthyl-1 thia-3 pentanethiol-1 est préparé d'après la méthode de FURUKAWA(36) reprise par SOUSSELIER (34) au laboratoire.

A une solution de 0,6 mole d'éthanethiolate de potassium (obtenue par action de l'éthanethiol sur une solution d'éthylate de potassium) dans 130 ml d'éthanol, on ajoute goutte à goutte 0,4 mole de sulfure de propylène à 10°C. Après agitation du mélange à la température ordinaire pendant 50 heures, on ajoute 150 ml d'eau et on neutralise. Le produit est extrait par le tétrachlorure de carbone et séché sur $MgSO_4$. Après évaporation du solvant, une distillation sur colonne à bande tournante fournit le méthyl-1 thia-3 pentanethiol-1 (rendement 55% Eb_8 = 60°C).

Cette réaction est reprise pour obtenir le diméthyl-1,4 dithia-3,6 octanethiol-1 (V). A 0,2 mole du thiolate de potassium dérivé du thiol IV en solution dans 50 ml d'éthanol, on ajoute goutte à goutte 0,13 mole de sulfure de propylène à 10°C. Après agitation pendant une semaine à la température ordinaire, le traitement décrit précédemment conduit au produit recherché (rendement 15 %, $Eb_{0,1}$ = 110°C).

II - 6 - 2) Préparation des solvants

Après distillation puis mise à reflux sur sodium pendant 48 heures, benzène, toluène, tétrahydrofuranne ou tétrahydrothiophène sont distillés à nouveau et enfermés sous vide sur hydrure de calcium. On continue la purification des produits par passage sur films de potassium puis de sodium.

Le HMPT, produit commercial (Eastman-Kodak) est distillé (37) avec une colonne à bande tournante, sous un vide partiel (Eb_4 = 92°C). On recueille le coeur de la distillation dans un ballon contenant de l'hydrure de calcium que l'on scelle ensuite sous vide poussé. Puis le HMPT, chauffé à 50°C, est distillé sur paroi froide, sous vide dynamique de 10^{-5} à 10^{-6} mm Hg, afin d'éliminer les amines volatiles. On le purifie ensuite en introduisant du n-butyllithium pour détruire les traces d'agents protoniques. Il est enfin recueilli dans un ballon en le distillant sur paroi froide et toujours sous vide dynamique. La pureté est vérifiée par chromatographie en phase gazeuse.

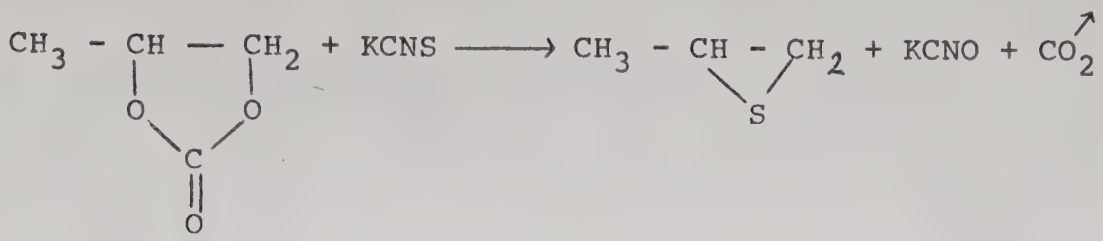
L'éthylènediamine est enfermée sous vide après double distillation sous azote (Eb_{760} = 118°C).

On élimine toute trace d'eau en passant le produit sur des films de sodium jusqu'à obtention d'une coloration bleue de la solution.

II - 6 - 3) Préparation du monomère

Le sulfure de propylène est préparé par réaction du carbonate de propylène avec le thiocyanate de potassium(1),

puis distillé deux fois dans la colonne à bande tournante



Le monomère est ensuite introduit sur hydrure de calcium dans un ballon qui est scellé sous vide poussé, après dégazage. La purification est poursuivie par passage sur films de sodium successifs jusqu'à ce que le sulfure de propylène commence à se polymériser. Il est ensuite distribué dans des tubes gradués et conservé à -30°C, à l'abri de la lumière.

II - 6 - 4) Polymérisation.

Toutes les manipulations sont effectuées sous vide poussé dans des appareils entièrement scellés, selon la technique habituelle du laboratoire (20).

Les polymérisations à la température ordinaire sont totales, avec les sels de cadmium au bout de 48 heures et après cinq jours environ avec les thiolates de zinc.

A 0°C les solutions sont laissées entre quinze jours et un mois selon les concentrations.

Les polymères sont recueillis par précipitation dans le méthanol, puis sechés sous vide poussé.

Pour éliminer le métal contenu dans la chaîne, 500 mg de polymère sont dissous dans 15 ml de benzène.

Après addition de 0,5 - 1 ml de butanethiol, la solution est chauffée à reflux pendant 30 à 120 minutes et le polymère est ensuite recupéré par précipitation dans le méthanol. L'analyse de la quantité de métal inclus dans le polymère

est faite par spectroscopie d'absorption atomique (Société SORAS).

L'étude des associations des polymères vivants se fait dans un viscosimètre, représenté sur la figure 1. L'appareil étant isolé du groupe de pompage par scellement, la solution de polymère est introduite dans le viscosimètre. Après rinçage on scelle en B. Nous mesurons plusieurs fois le temps d'écoulement de la solution de polymère vivant puis distillons l'agent complexant ou de terminaison avant de faire une nouvelle série de mesures. Pour effectuer des mesures à des concentrations différentes en centres actifs en une seule expérience, nous distillons des quantités de solvant bien déterminées dans le tube de garde isolé du viscosimètre par une soupape étanche.

L'analyse thermique différentielle est effectuée sur un appareil 900 T.A.DUPONT avec la cellule DTA standard (-100,500°C).

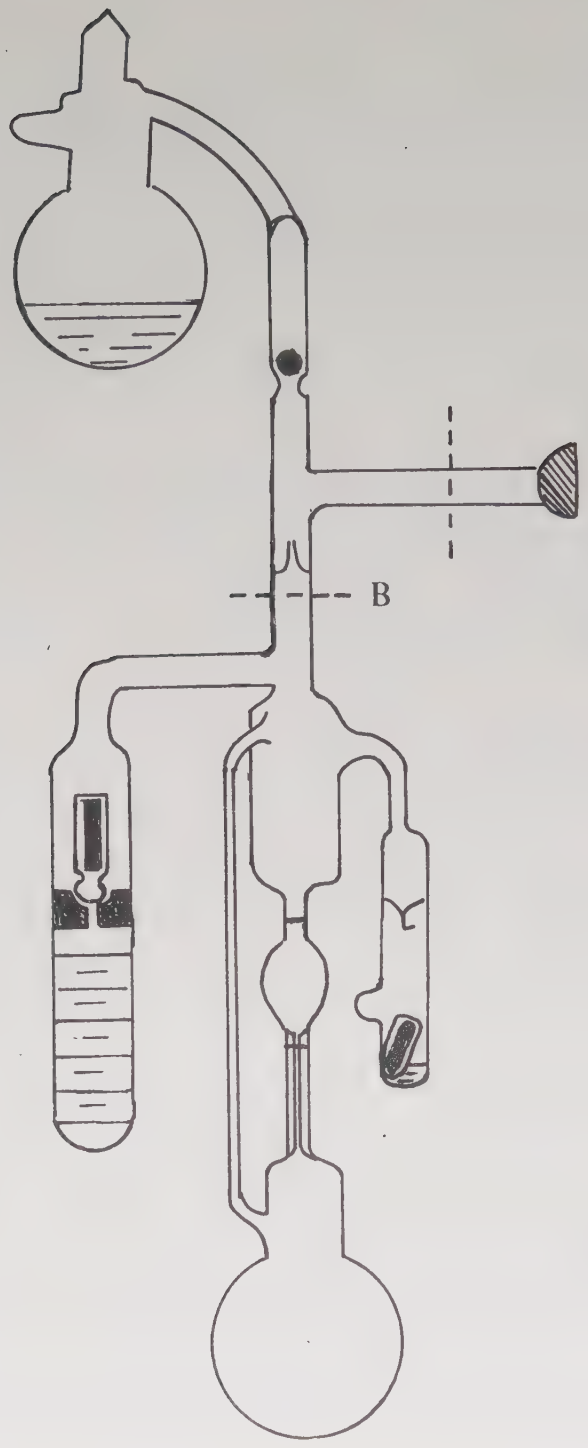


FIGURE I : VISCOSIMETRE

CHAPITRE II

ETUDE DE LA STEREOREGULARITE DES POLYMERES.

Depuis la découverte par NATTA (38), en 1955, de la possibilité de préparer des polyoléfines cristallines, de nombreuses recherches ont porté sur la polymérisation stéréospécifique de divers types de monomères, notamment des époxydes comme l'oxyde de propylène.

En 1965, MACHON (15) a recherché des systèmes catalytiques susceptibles de conduire à des polymères stéréoréguliers du sulfure de propylène. Il a utilisé le mélange diéthylzinc-eau comme agent d'amorçage et montré que le rapport $H_2O/ZnEt_2$ a une influence sur la vitesse de polymérisation et la viscosité intrinsèque des polymères.

Les produits obtenus sont compacts et durs contrairement à ceux préparés à partir du naphtalènesodium. Certains échantillons ont été fractionnés par dissolution sélective dans la méthyléthylcétone à 100ºC. Pour étudier la cristallinité des fractions insolubles, MACHON a utilisé la diffraction par rayons X. Les clichés de de rayons X présentent des raies caractéristiques correspondant aux distances réticulaires suivantes, exprimées en angströms :

5,05 et 4,41 (raies intenses) - 3,87 (raie forte) - 3,50 - 3,44 - 2,82 - 2,60 - 2,50 (raies faibles)

Le maximum de cristallinité est obtenu pour un rapport molaire $H_2O/ZnEt_2$ de 1.

Par la suite TADOKORO (39) a effectué une étude cristallographique par rayons X du polysulfure de propylène racémique

et optiquement actif. Il a pu conclure à l'existence, dans le polymère racémique le plus cristallin, de cristallites poly R et poly S.

En effet, les clichés de fibre sont identiques pour les polymères optiquement actifs et racémiques.

Parallèlement au travail de MACHON, ADAMEK (16), montrait que le polysulfure de propylène préparé à partir de carbonate de cadmium présentait un point de fusion en analyse thermique différentielle et que son spectre de Résonance Magnétique Nucléaire du proton n'était pas superposable avec celui d'un échantillon préparé à partir de carbonate de zinc.

Lorsque nous avons entrepris ce travail, nous pouvions donc connaître la cristallinité des produits par diffraction des rayons X et analyse thermique différentielle. Nous avons utilisé cette dernière méthode en étudiant, par ailleurs, les polymères par RMN du proton ^{1}H, comme le faisait alors K. J. IVIN (40 à 42). Par la suite, nous avons pu profiter du développement de la RMN du Carbone 13 pour appliquer cette nouvelle technique à l'observation du polysulfure de propylène, et mesurer ainsi directement la régularité des chaînes.

Avant d'exposer nos résultats sur la stéréorégularité des polymères obtenus, nous rappelerons quelques définitions sur la tacticité.

D'après NATTA, l'enchaînement régulier tête à queue de motifs propylène peut donner trois types de polymères :

isotactique, syndiotactique et atactique.

Dans le polymère isotactique, la disposition stérique des groupements substituants du carbone tertiaire se répète de façon identique; pour un observateur hypothétique marchant le long du zig-zag planaire du squelette macromoléculaire supposée en extension, les groupes substituants sont situés d'un même côté.

On appelera diade l'ensemble de deux motifs monomères consécutifs dans la chaîne. Dans le cas du polysulfure de propylène, on pourra avoir des diades iso (ou méso), les deux carbones tertiaires ayant une configuration R (RR) ou S(SS), ou des diades syndio (ou racémiques) les carbones tertiaires ayant une configuration différente (RS) ou (SR).

L'enchaînement de trois unités monomères est une triade.

Nous définirons ensuite deux types de polymérisation:

- la polymérisation stéréospécifique est une polymérisation dans laquelle il se forme de façon prépondérante, un polymère à structure tactique (iso ou syndiotactique);

- la polymérisation stéréosélective est une polymérisation dans laquelle, à partir d'un monomère racémique, il se forme des chaînes de polymère par incorporation d'un seul énantiomère. Souvent la stéréosélectivité n'est que partielle et l'on a seulement une incorporation préférentielle d'un énantiomère dans une macromolécule.

Pour étudier la polymérisation stéréospécifique du sulfure de propylène par les thiolates de zinc et de cadmium, il est donc nécessaire de connaître la tacticité des polymères obtenus. Celle-ci peut être atteinte par différentes méthodes physiques que nous allons comparer.

I) METHODES PHYSIQUES DE MESURE DE LA TACTICITE

I - 1) ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE ET DIFFRACTION DES RAYONS X

Ces deux méthodes présentent à priori un inconvénient : elles permettent d'atteindre la cristallinité du polysulfure de propylène; mais celle-ci n'est qu'une propriété secondaire dépendant de la tacticité et ne permet pas de déterminer de façon rigoureuse la régularité des chaînes macromoléculaires.

On peut évidemment partir du produit connu comme étant le plus isotactique, dans le cas présent, le polysulfure de propylène préparé à partir de tartrate de cadmium ou éthylzinc-eau(1-1)(39), auquel on attribue une cristallinité de 100%; ce polymère présente un point de fusion très net à 52ºC (figure 2). Pour cet échantillon, le coefficient de tacticité σ, défini comme étant le rapport du nombre de diades iso au nombre total de diades dans le polymère, mesuré par une autre technique, la résonance magnétique nucléaire, est égal à 1. σ varie de 0,5 pour un polymère atactique à 1,0 pour un polymère isotactique.

Ce polymère que l'on suppose le plus isotactique et le plus cristallin, aura une surface de fusion très importante, alors que le polymère amorphe ne présentera pas de surface de fusion en A.T.D. On peut donc classer théoriquement les polymères selon leur cristallinité. On voît qu'effectivement, en prenant des échantillons de même poids et de temps de vieillissement comparable, la surface de fusion diminue en même temps que la tacticité (figure 2).

Mais il est impossible d'en tirer une loi quantitative. En effet, comme on peut le voir sur la figure 3, la cristallinité augmente considérablement avec le temps.

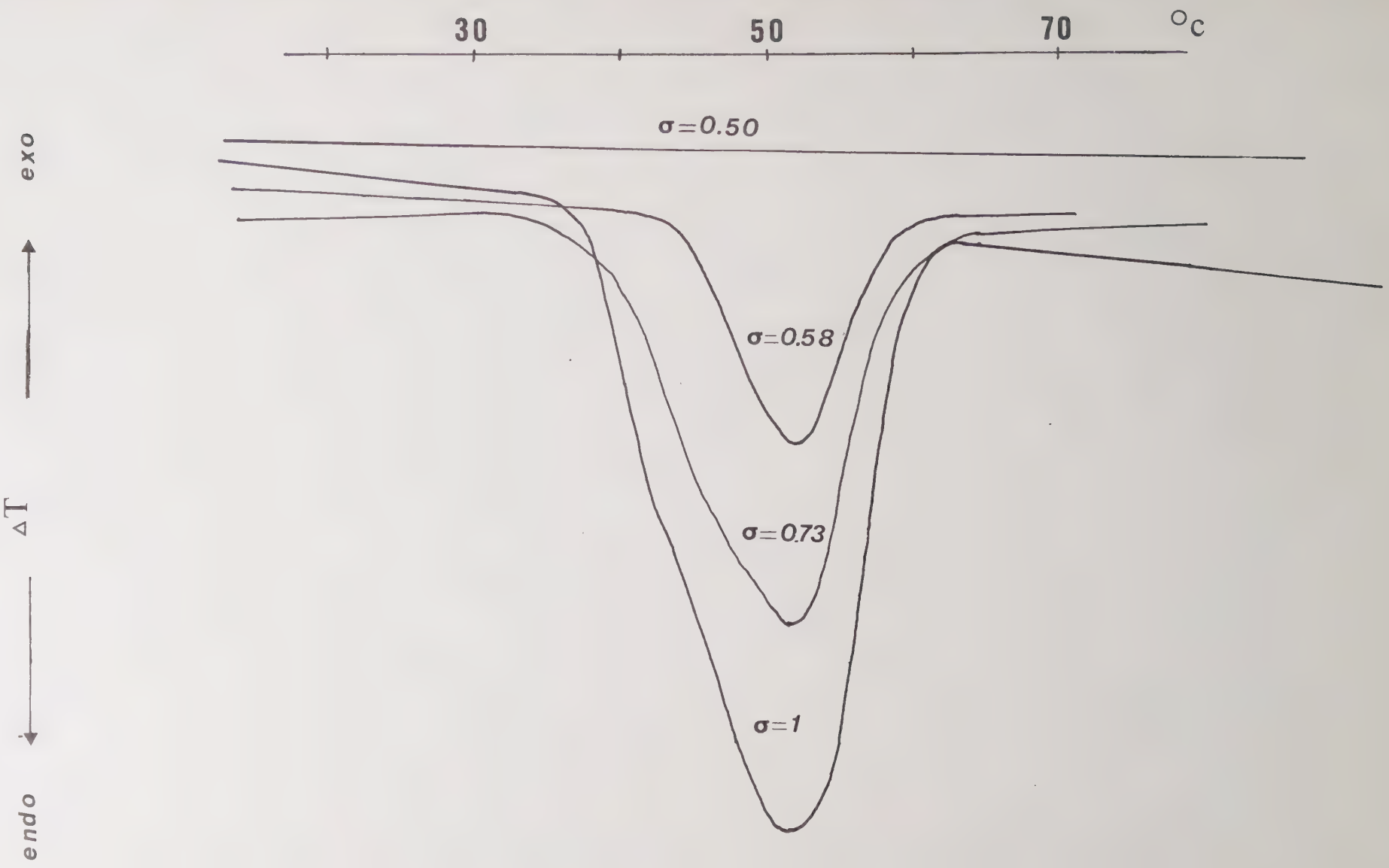


Fig. 2 : Analyse thermique différentielle de polysulfure de propylène.

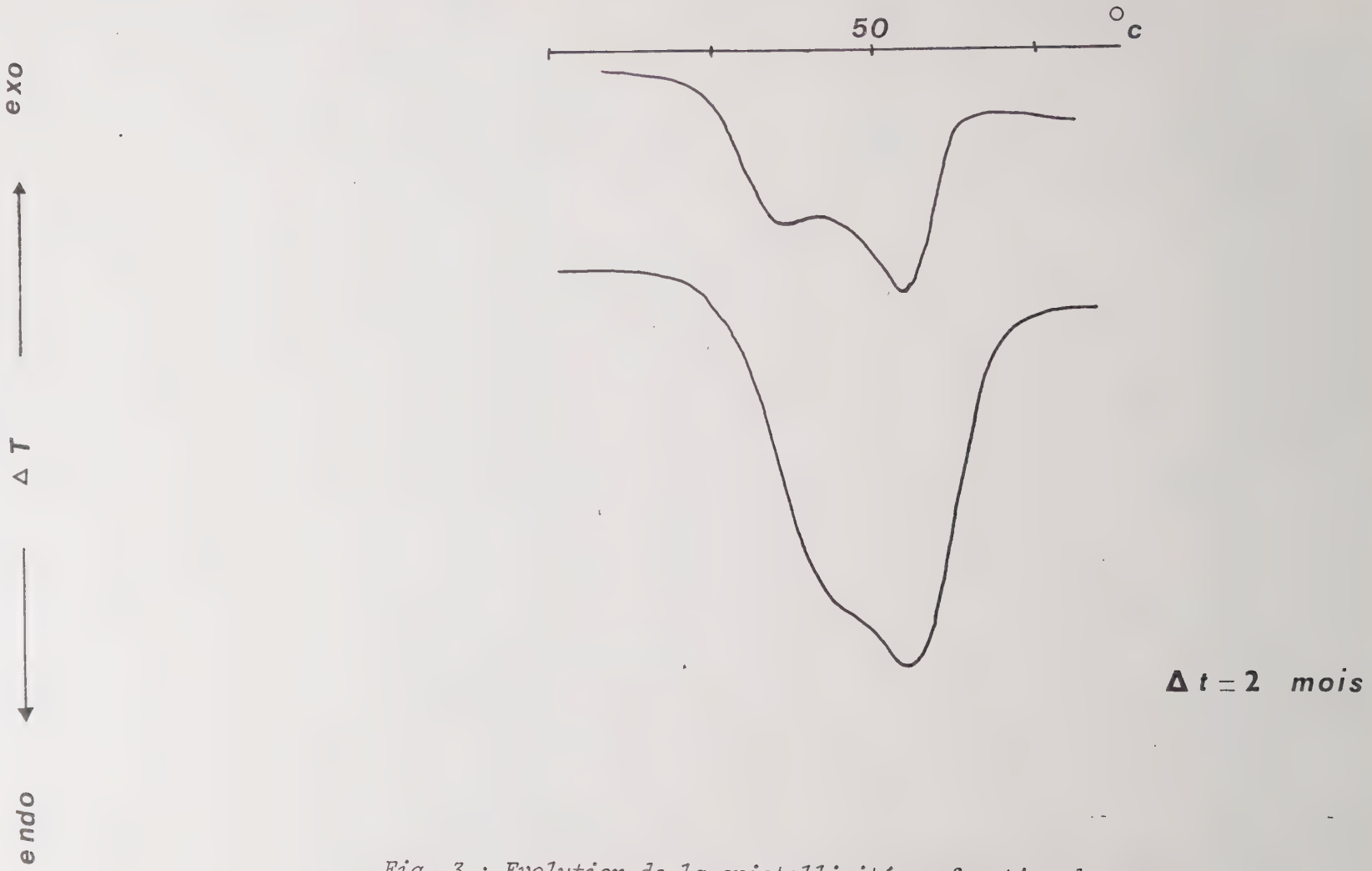


Fig. 3 : Evolution de la cristallinité en fonction du temps.

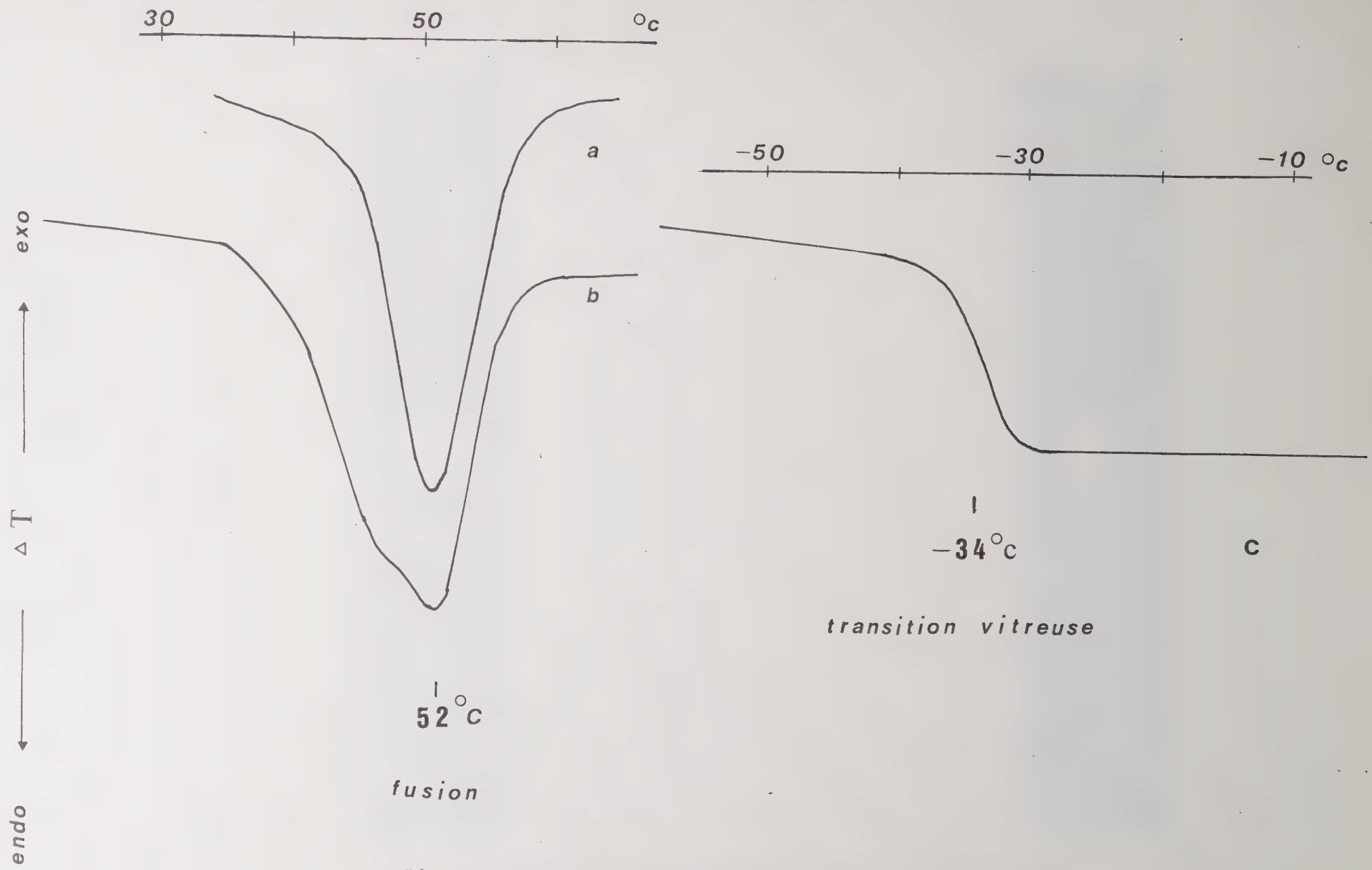
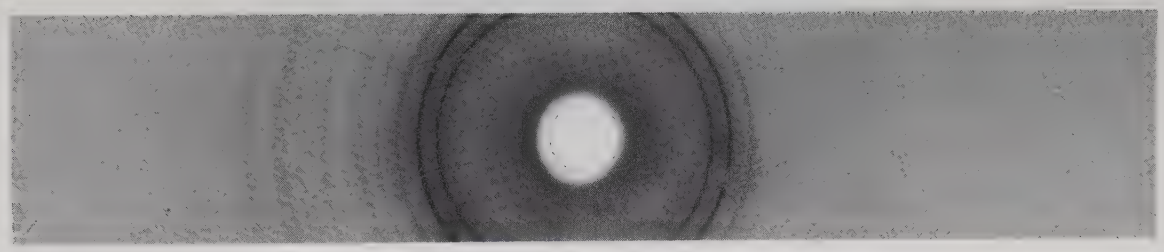


Fig. 4 : Mesure par ATD de la fusion après recristallisation et de la transition vitreuse.

a



b

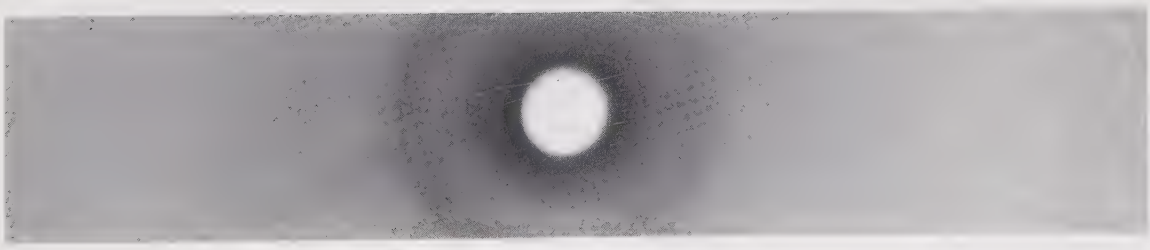
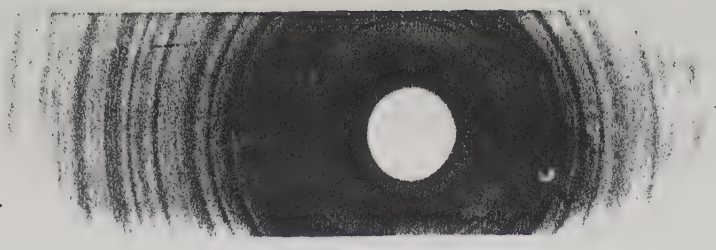


Fig. 5 : Clichés de diffraction par Rayons X
a) polymère préparé à partir de tartrate de cadmium
b) polymère préparé en solution dans le toluène à 0° C à partir de thia 3 - heptane thiolate de cadmium.

a



b

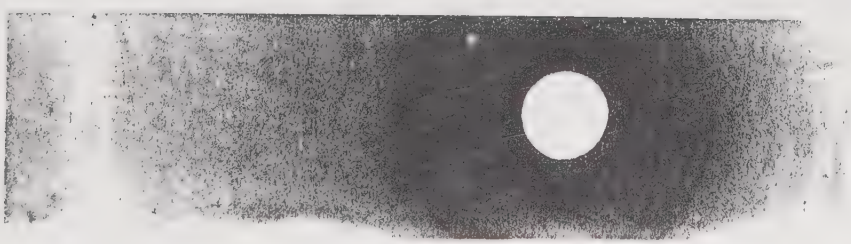


Fig. 5 : Clichés de diffraction par Rayons X
a) polymère préparé à partir de tartrate de cadmium
b) polymère préparé en solution dans le toluène à 0° C à partir de thia 3 - heptane thiolate de cadmium.

D'autre part, si on laisse recristalliser assez longtemps un échantillon après un passage en ATD, on constate une augmentation de la surface de fusion. La figure 4(a) montre la surface de fusion d'un échantillon, qu'on a ensuite laissé recristalliser dans la capsule pendant une semaine avant de le faire refondre (figure 4 (b)).

L'histoire du polymère joue également un rôle important : la façon dont on prélève l'échantillon (section avec un ciseau, broyage pour obtenir une poudre grossière), le refroidissement, qui ne peut être programmé, jusqu'à -100ºC, et évidemment la façon dont on précipite le polymère.

Afin de rechercher plus de précisions dans cette méthode d'analyse de la régularité des polymères, nous avons enfermé cinq échantillons de tacticité connue dans des tubes scellés que nous avons mis dans un bain thermorégulé à 60ºC pendant cinq jours. La baisse de température a été programmée à 1º par jour pour revenir à la température ordinaire, mais les résultats ont été décevants : il n'y avait plus de rapport entre surface de fusion et tacticité.

La présence de deux maxima (42 et 52ºC) dans certaines courbes de fusion peut être due à l'existence de cristallites défectueuses dans le polymère (43).

Les points de fusion sont voisins de 52ºC et la température correspondant à la transition vitreuse est située autour de -34ºC (figure 4 - (c)).

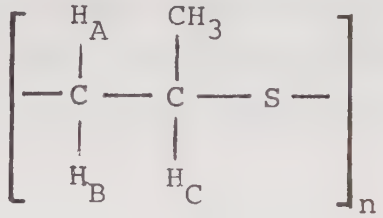
Un cliché de diffraction de rayons X effectué sur un échantillon de polysulfure de propylène préparé à partir du tartrate de cadmium met en évidence la structure cristalline du polymère (figure 5).

Le cliché correspondant à un polymère de tacticité σ = 0,58, montre que la cristallinité de l'échantillon est beaucoup plus faible.

Mais par cette méthode il n'est pas possible non plus de déterminer avec précision la régularité des chaînes.

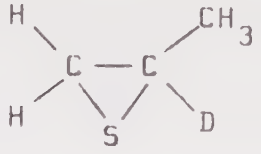
I - 2) RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU PROTON

K. J. IVIN et M. NAVRATIL (40 - 41 - 42) ont étudié les spectres RMN ^1H à 100 MHz d'échantillons de polysulfure de propylène obtenus en utilisant des carbonates de zinc et de cadmium comme agents d'amorçage. Ils ont mis en évidence, malgré la complexité des spectres, que l'un des protons méthyléniques est sensible à la tacticité de l'échantillon. En effet, si nous comparons les spectres (fig. 6) d'un polymère cristallin (amorceur : allylthiolate de cadmium) (a) et d'un polymère amorphe (b) (amorceur : allythiolate de zinc), on constate que les massifs des pics situés aux champs faibles sont différents. Dans tous les cas, le groupement méthyle apparaît comme un doublet centré à $\tau = 8{,}63.10^{-6}$ et de constante de couplage $J_{CH_3,\ H_C} = 6{,}2$ Hz (non représenté sur les figures)



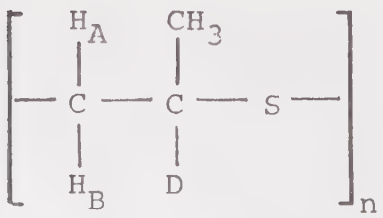
Les spectres sont du type $ABCX_3$ et pour mettre en évidence la stéréosensibilité du proton A, il a fallu préparer des polymères conduisant à des spectres simplifiés.

Pour cela, NAVRATIL a préparé du sulfure de propylène deutérié sur le carbone tertiaire :



et le motif monomère dans la chaîne

devient :



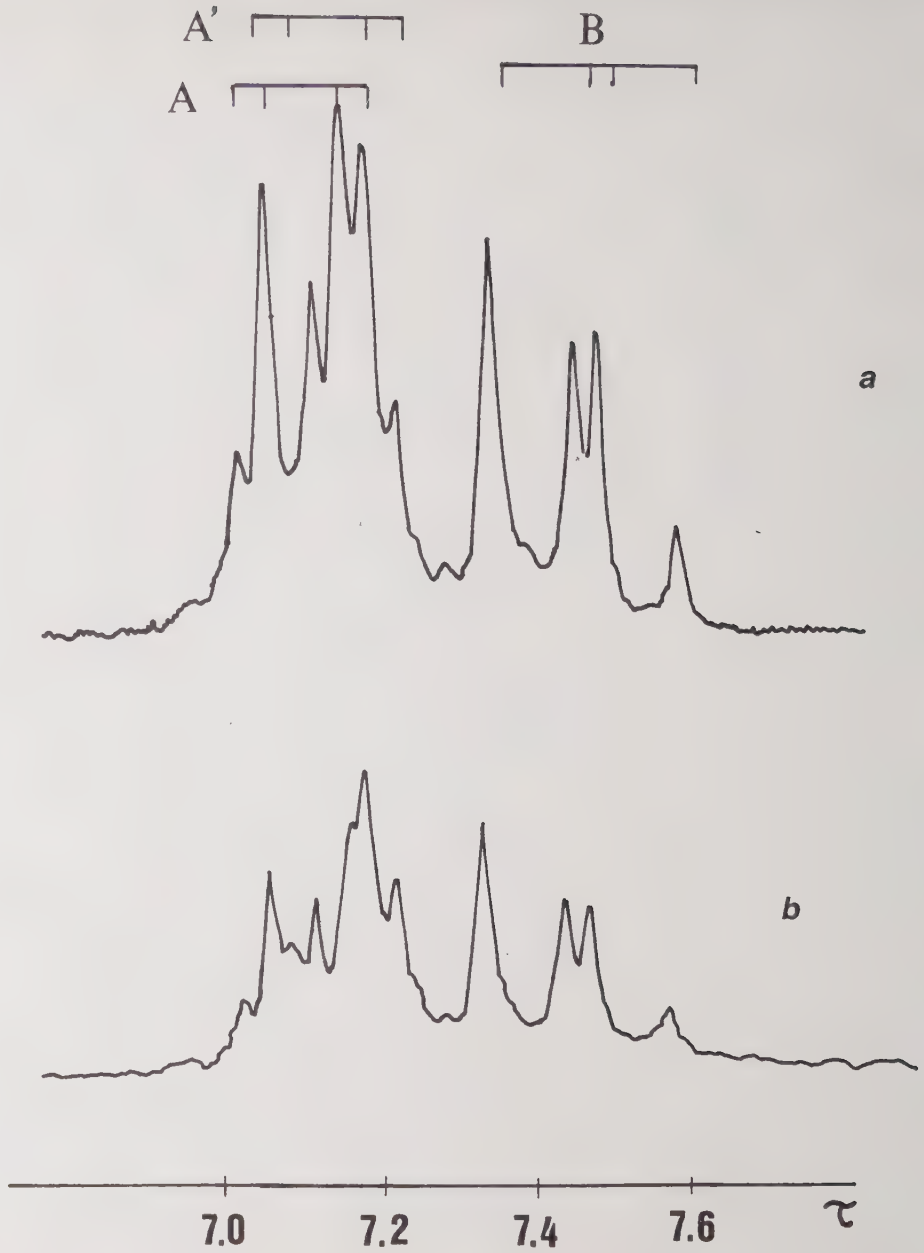
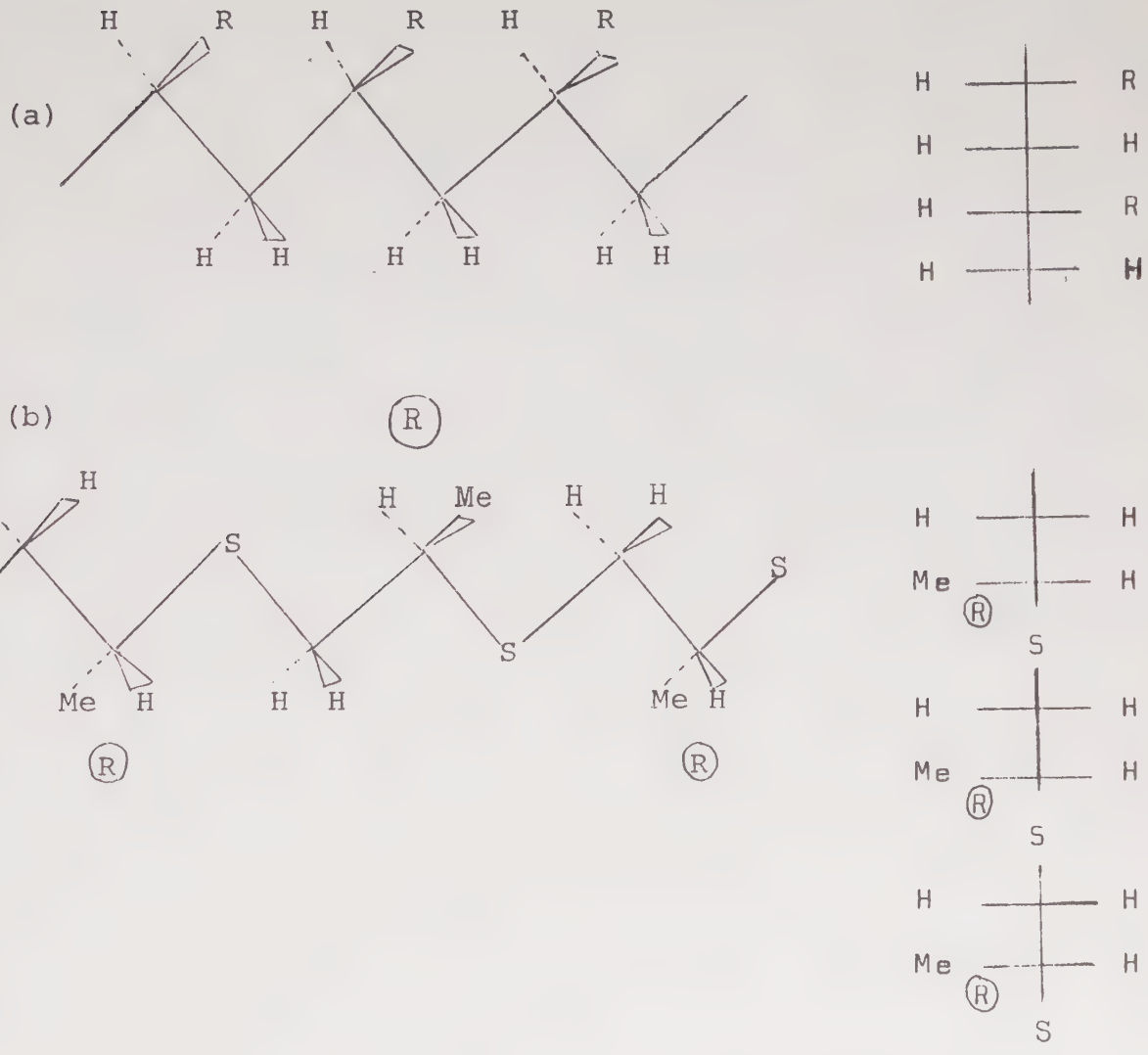


Fig. 6 : Spectres de RMN ^{1}H de polysulfure de propylène cristallin (a) et amorphe (b).

Dans le polymère syndiotactique, la disposition stérique autour du carbone tertiaire s'inverse d'un carbone à l'autre et dans le polymère atactique, les deux dispositions stériques possibles autour des carbones tertiaires se répartissent de façon statistique le long de la chaîne.

Nous donnons ci-dessous les représentations en zig-zag coplanaire et en projection de Fischer pour les polyoléfines (l'unité de répétition, dans le polymère, comportant deux atomes) (a) et, pour le polysulfure de propylène (l'unité de répétition dans le polymère, comportant trois atomes)(b).

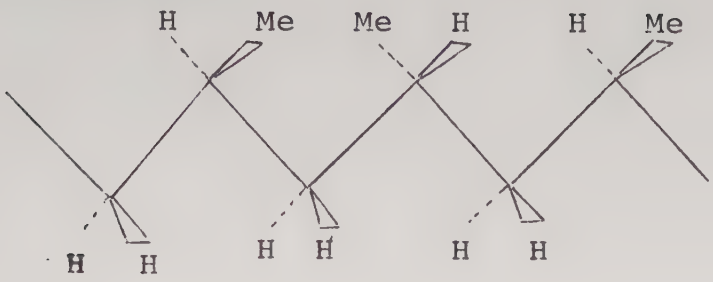
Polymère isotactique

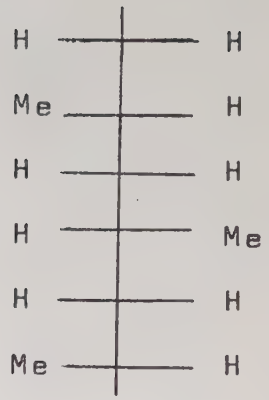


Polymère syndiotactique

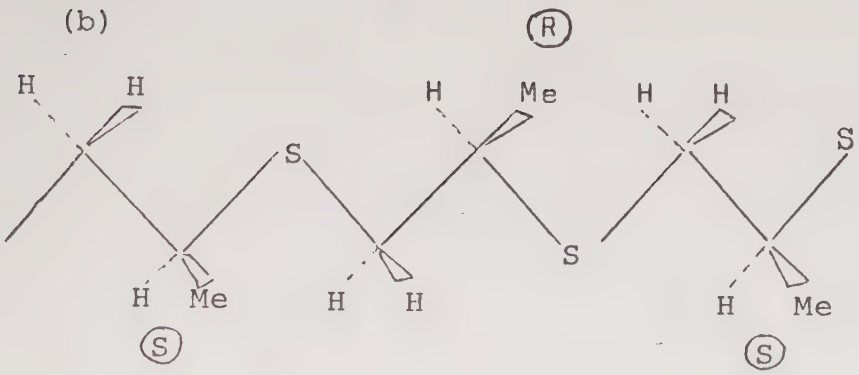
(a)

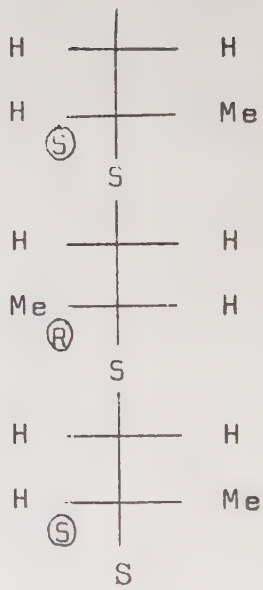
R = Me





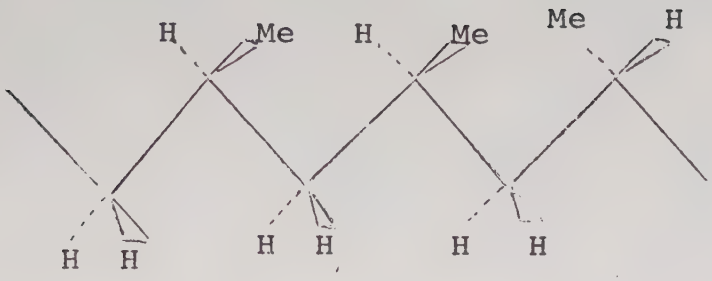
(b)

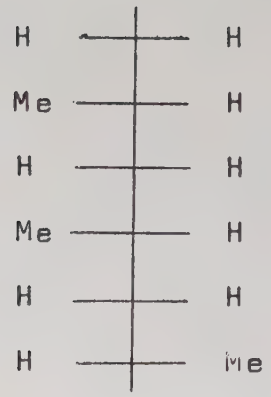




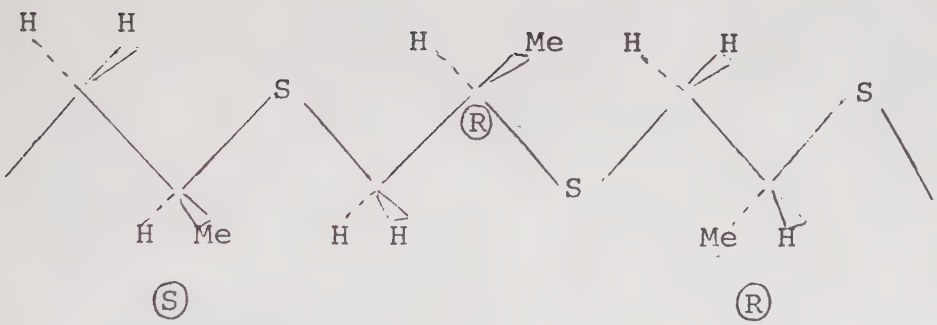
Polymère atactique

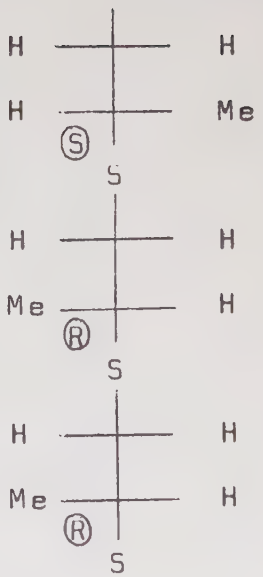
(a)





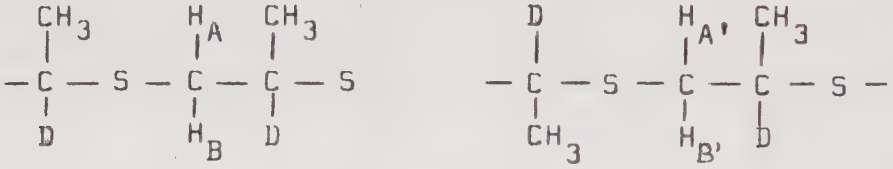
(b)





On obtient ainsi des spectres beaucoup plus simples en éliminant les couplages proton-protons vicinaux.Sur les figures(7-8) sont représentés deux spectres RMN^{1}H (100 MHz) de polysulfures de propylène deutériés que nous avons préparés en solution dans le toluène avec un thiolate de cadmium l'un à 25ºC (II) et l'autre à 0ºC(I).

Le pic du groupement méthyle a le même déplacement chimique que le polymère non deutérié. Le reste du spectre consiste en deux quadruplets AB qui se superposent partiellement, AB et A'B' avec $\tau_A < \tau_{A'}$, $\tau_B = \tau_{B'}$ et $(J_{AB}) = (J_{A'B'}) = 12{,}9$ Hz, donnant naissance à quatre pics dans les champs faibles et deux dans les champs forts. Les déplacements chimiques de A et B sont aisément déduits du centre de gravité des paires de pics. K. J. IVIN a fait les attributions suivantes pour les projections de Fischer des structures α et β.



α diade isotactique

β diade syndiotactique

Ceci est fondé sur les deux hypothèses suivantes : l'arrangement des pics des protons méthyléniques est le même que pour les structures des polysulfures correspondantes (42) et le polymère préparé à basse température (I) qui est partiellement cristallin doit contenir une plus grande proportion de diades isotactiques.

Dans le spectre I, les deux pics les plus petits aux champs faibles sont attribués aux protons A' dans une diade isotactique. B et B' sont confondus et apparaissent aux champs forts.

Dans le spectre II pour le polymère amorphe, il doit y avoir autant de diades iso que syndio. Les pics correspondants aux H_A et $H_{A'}$ sont bien égaux.

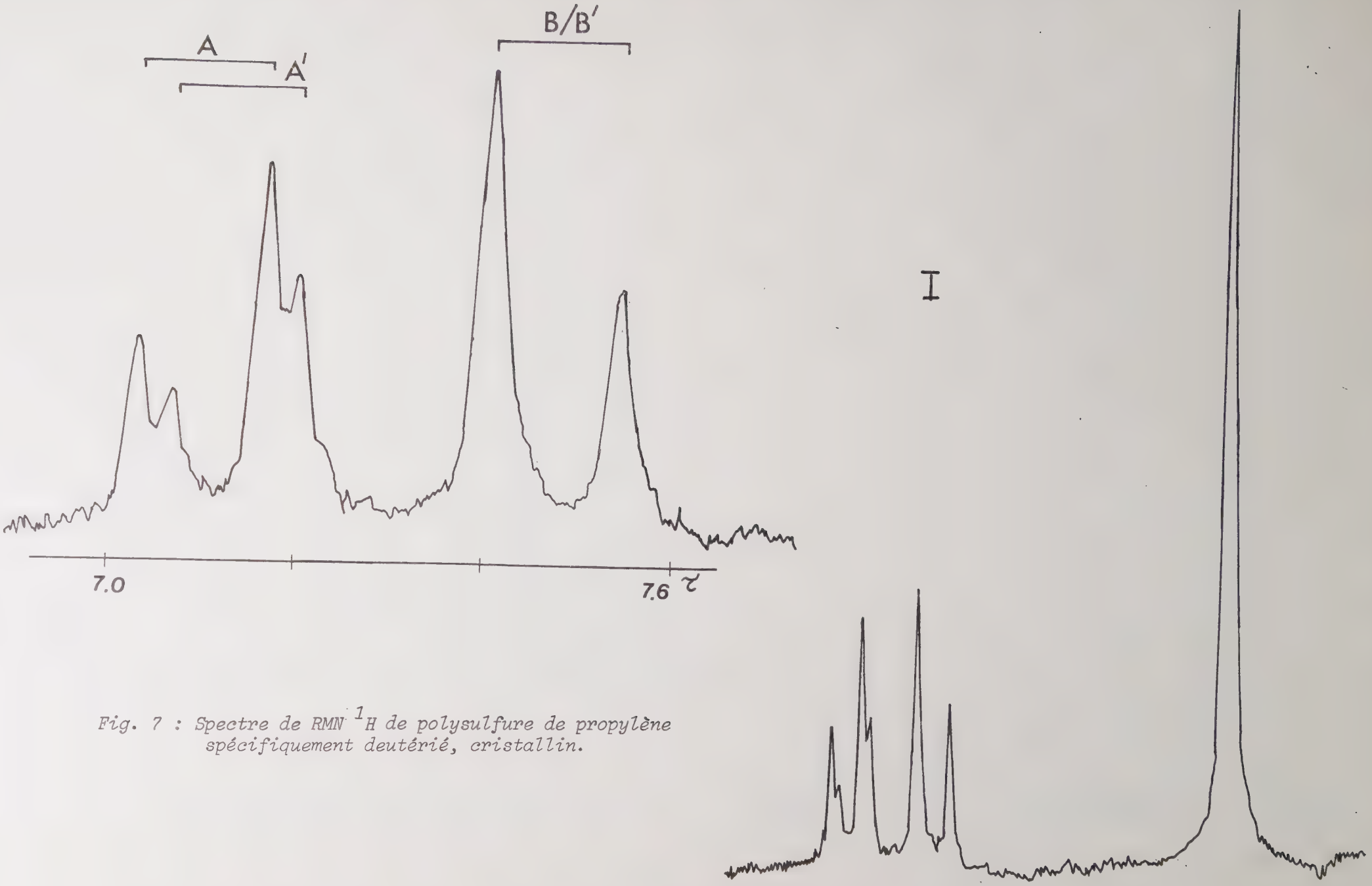


Fig. 7 : Spectre de RMN ^{1}H de polysulfure de propylène spécifiquement deutérié, cristallin.

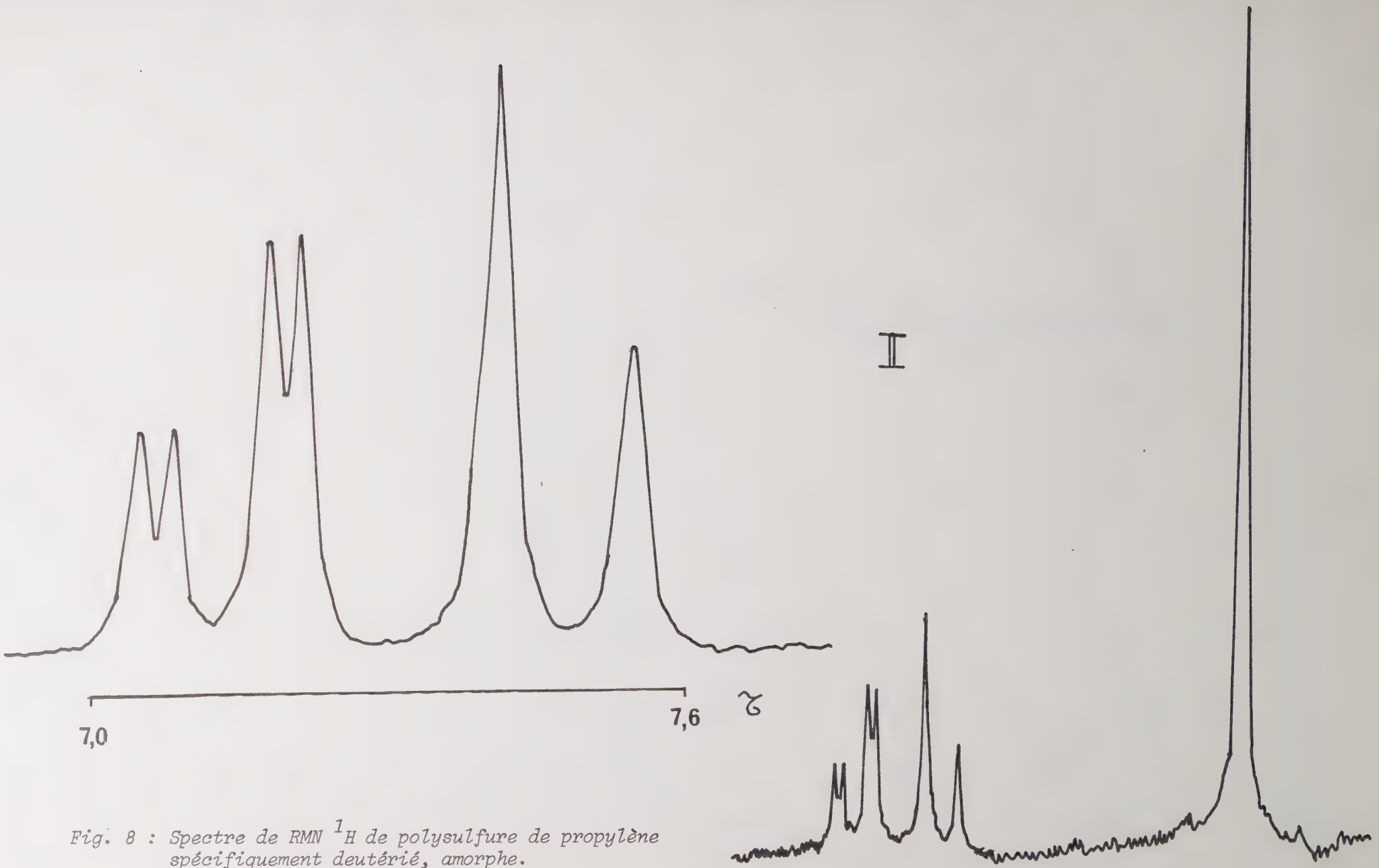


Fig. 8 : Spectre de RMN ^{1}H de polysulfure de propylène spécifiquement deutérié, amorphe.

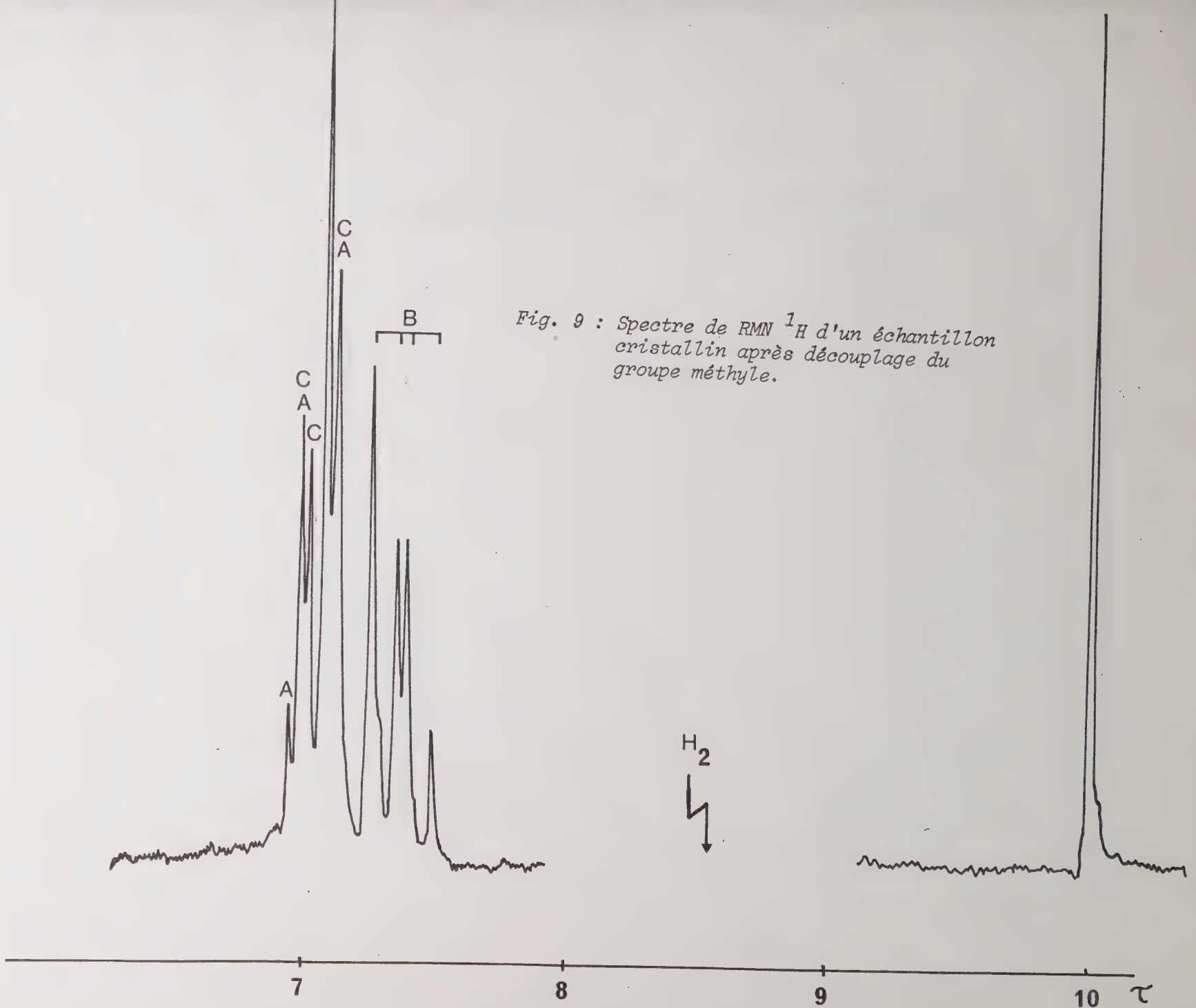
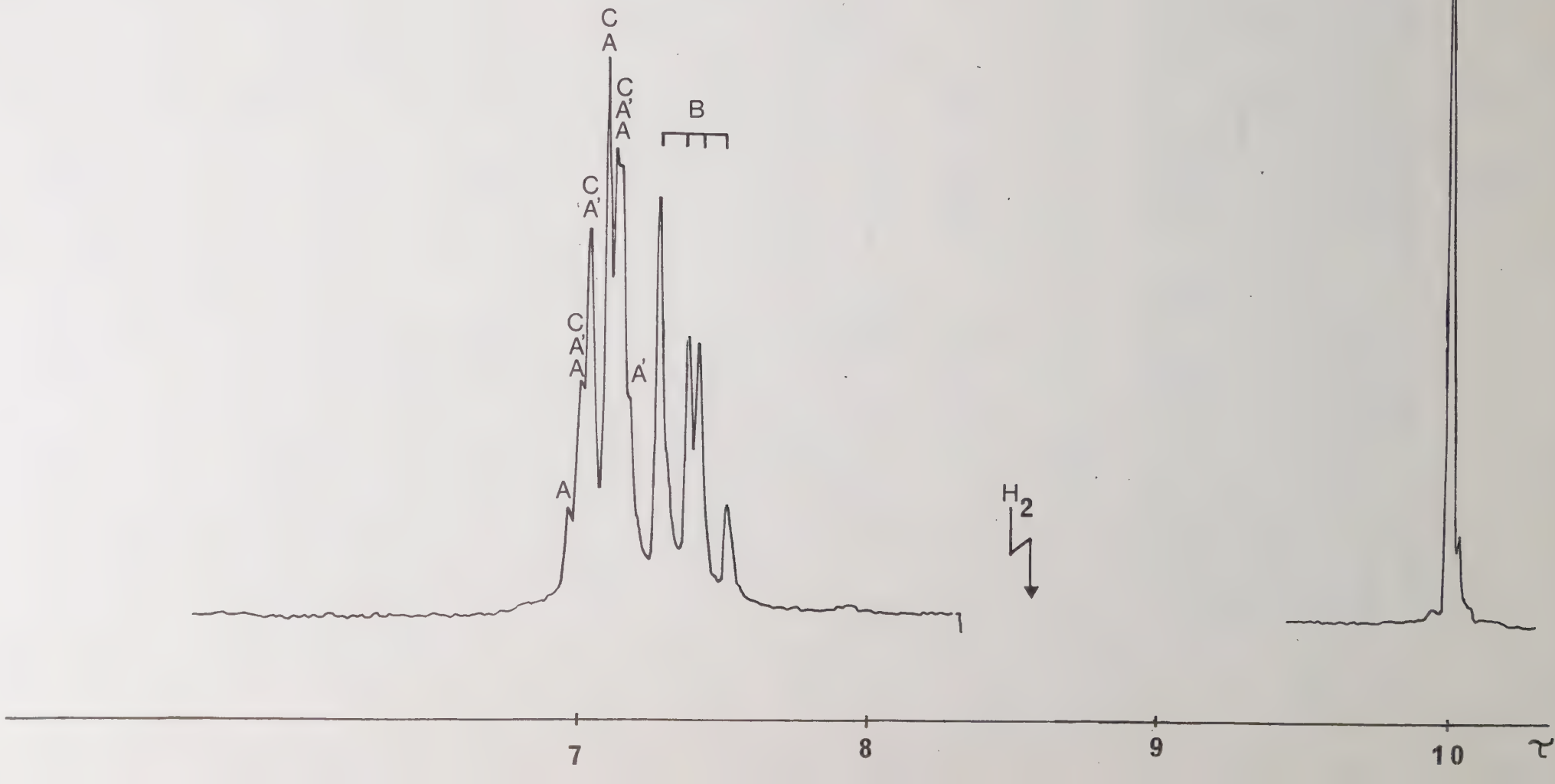


Fig. 9 : Spectre de RMN ^1H d'un échantillon cristallin après découplage du groupe méthyle.

Fig. 10 : Spectre de RMN ^{1}H d'un échantillon amorphe après découplage du groupe méthyle.



Connaissant les déplacements chimiques des protons A et B, il suffit pour localiser les pics du quadruplet correspondant au proton C de découpler le méthyle par double irradiation à τ_{CH_3} ; le spectre du polymère est ainsi simplifié puisque réduit à un système du type ABC. La figure 9 représente le spectre RMN ^1H (100 MHz) d'un polymère cristallin après découplage du méthyle et la figure 10 celui d'un polysulfure de propylène amorphe.

Les différents paramètres ont été déterminés par IVIN(34)

$\tau_A = 7{,}12_5 . 10^{-6}$ $\tau_{A'} = 7{,}15_5 . 10^{-6}$ $\tau_B = 7{,}45 . 10^{-6}$ $\tau_C = 7{,}13 . 10^{-6}$

$J_{AB} = -12{,}5$ Hz $J_{BC} = 10{,}0$ Hz $J_{CA} = 4{,}1$ Hz

En utilisant du monomère deutérié sélectivement, il est donc possible de déterminer la tacticité de différents polysulfures de propylène par RMN ^1H - 100 MHz. Deux méthodes ont été utilisées : d'une part, on peut mesurer la hauteur (h) de chacun des pics correspondants aux diades iso et syndio et en déduire un coefficients de tacticité compris entre 0,5 (polymère atactique) et 1,0 (polymère totalement isotactique).

$$\sigma_h = \frac{h_{iso}}{h_{iso} + h_{syndio}}$$

D'autre part, en utilisant un déconvolueur de courbes, on mesure la somme des surfaces des deux pics des protons H_A correspondant aux diades iso, puis la somme des surfaces des deux pics des protons $H_{A'}$ dans les diades syndio et on retrouve ainsi le coefficient σ.

$$\sigma_s = \frac{s_{iso}}{s_{iso} + s_{syndio}}$$

TABLEAU VII

Détermination de la tacticité par
RMN du proton

Exp.	Catalyseur	(C) mole/l	(M) mole/l	temp. de polym.	σ_h	σ_s
I					0,72	0,80
	$Cd(S-CH_2-CH=CH_2)_2$	$3,4.10^{-3}$	3,0	0°		0,80
						0,73
						0,64
II					0,66	
					0,67	
					$0,71_5$	0,80
	$Cd(S-CH_2-CH_2-S-Bu)_2$	$2,5.10^{-3}$	5,5	0°	$0,73_5$	0,74
						0,72
III	$Cd(S-CH_2-CH_2-S-Bu)_2$	$2,0.10^{-3}$	2,7	0°	0,56	0,62
					0,61	
IV					0,50	0,62
	$Cd(S-CH_2-CH_2-S-Bu)_2$	$2,4.10^{-3}$	2,5	20°		0,63
						0,58

solvant : toluène

Nous avons fait une étude comparative en utilisant pour les surfaces de pics des courbes du type Lorentzien. Les résultats sont rassemblés dans le tableau VII. On constate des différences importantes entre les coefficients mesurés différemment. Même en utilisant des courbes théoriques du type combiné Lorentzien et Gaussien, les résultats ne sont pas satisfaisants.

En effet, le spectre RMN de l'échantillon IV, amorphe puisqu'il n'a pas de point de fusion en ATD au voisinage de 52ºC, présente des hauteurs de pics correspondant aux diades iso et syndio rigoureusement égales; donc $\sigma_h = 0{,}50$.

Or quand on mesure les surfaces correspondantes, on trouve un coefficient σ_s qui varie entre 0,58 et 0,62, ce qui est en contradiction avec σ_h. Ces anomalies se retrouvant lors des autres expériences, il est donc préférable de s'en tenir aux hauteurs de pics pour déterminer le coefficient de tacticité, surtout quand les spectres sont suffisamment résolus.

I - 3) RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU CARBONE 13

Nous venons de voir que la résonance magnétique nucléaire du proton permettait d'atteindre la régularité de la chaîne et de mesurer quantitativement la tacticité. Mais cette méthode a un inconvénient majeur dans le cas du polysulfure de propylène : elle nécessite la préparation d'un monomère deutérié sélectivement et pour faire l'étude de la polymérisation stéréospécifique du sulfure de propylène, il est difficilement pensable de ne travailler qu'avec ce monomère deutérié; sa synthèse est obtenue après plusieurs étapes avec un rendement peu élevé.

Nous nous sommes tourné vers la résonance magnétique nucléaire du ^{13}C. Cette technique, alors nouvelle, est une méthode extrêmement intéressante pour l'étude de la configuration des polymères, car elle permet une observation directe du squelette moléculaire et donne la possibilité d'identifier des configurations séquentielles d'ordre supérieure à celles mises en évidence par RMN du proton. Par ailleurs, l'échelle des déplacements chimiques est beaucoup plus grande que dans le cas de la RMN ^{1}H.

I - 3 - 1) Principe.

Puisque le rapport gyromagnétique ($2 \pi \mu / h I$) pour le carbone 13 est faible (le moment magnétique μ est 0,70216 alors qu'il est de 2,79270 pour le proton), les valeurs de ΔE pour les transitions possibles dans un champ magnétique sont faibles, et la différence de populations de Boltzmann pour les niveaux concernés est plus faible que dans le cas du proton. En outre le carbone 13 a une faible abondance naturelle (1,108 %) et des temps de relaxation longitudinale longs. Ces effets combinés font que la sensibilité pour la résonance du ^{13}C est le dixmillième de celle du proton.

La faible abondance naturelle du ^{13}C présente cependant un avantage, les spectres seront simplifiés dans la mesure où

les couplages $^{13}C - ^{13}C$ ne sont pas observables.

Les appareillages récents permettent de suppléer aux inconvénients précédents : les spectres accumulés sont stockés et additionnés dans un ordinateur; la stabilité à long terme des instruments est obtenue en "lockant" champ et fréquence ensemble grâce à la technique de double résonance en utilisant le deutérium comme "lock" hétéronucléaire.

En outre, au lieu d'enregistrer un spectre par variation du champ ou de la fréquence (procédé par "onde continue"), on irradie l'échantillon pendant un laps de temps court avec une pulsation d'un grand nombre de fréquences discrètes différentes, permettant l'excitation des noyaux dans un large domaine. La décroissance de la magnétisation induite est alors suivie après chaque pulsation; elle donne naissance à un interférogramme de pulsation contenant toutes les informations concernant la relaxation de chacun des noyaux. Par une transformation de Fourier (44 - 45 - 46) opération mathématique effectuée par l'ordinateur intégré au spectrophotomètre, on revient très rapidement au spectre normal.

Les couplages $^{13}C - ^{1}H$ géminés très importants (100 - 250 Hz) sont supprimés par découplage par bruit sur une large bande recouvrant toutes les fréquences des protons. On constate une augmentation de la hauteur des pics due, d'une part, au passage de multiplets à des singulets et à l'effet Overhauser (47 - 48) d'autre part.

Ce phénomène est dû au fait que par suite de la double irradiation par bruit, la population naturelle des niveaux de spin des protons est modifiée de sorte que l'état de plus haute énergie est souvent plus occupé que l'état de plus basse énergie. La relaxation à partir de cet état influence ensuite les populations des niveaux de spin des autres noyaux, particulièrement ceux qui sont couplés avec les noyaux en train de se relaxer. Généralement, l'accroissement du signal dû au

noyau de ^{13}C augmente avec le nombre de protons directement liés sans jamais dépasser 200 %.

Pour l'attribution des pics, on utilise la technique de demi découplage (off résonance); elle consiste à utiliser une autre méthode de double résonance (49 - 50) en prenant la fréquence d'irradiation à quelques centaines d'Herz en dehors de la résonance des protons à découpler. A ces conditions, les couplages vicinaux et plus lointains disparaissent et il ne reste que les couplages géminaux, dont l'amplitude dépend de la fréquence du champ irradiant. Ces couplages étant de l'ordre de 10 à 50 Hz, on observe des massifs non superposés où les noyaux de carbone des groupements méthyle donnent des quartets, les carbones méthiniques des triplets et ceux d'un groupe méthine des doublets.

Les déplacements chimiques couvrent un domaine supérieur à 350.10^{-6} et ont un comportement analogue à ceux des protons bien qu'ils soient moins sensibles aux effets d'anisotropie des groupements voisins.

Mais le facteur déterminant dans les différences de déplacement est la densité électronique, et par conséquent, les spectres de carbone 13 mettent en évidence les changements dans l'environnement chimique de façon plus importante que les spectres de protons.

I - 3 - 2) Application aux polymères.

SCHAEFER a pu analyser par cette technique spectroscopique la composition des triades et pentades dans des copolymères oxiranne-anhydride maléique (51) et étudier le polyoxyde de propylène (52). HORSLEY et STERNLICHT (53) ont déterminé les déplacements chimiques des carbones d'aminoacides et d'oligopeptides et BOVEY (54) s'est intéressé à l'analyse des

Fig. 11 : Spectre RMN ^{13}C de polysulfure de propylène cristallin.

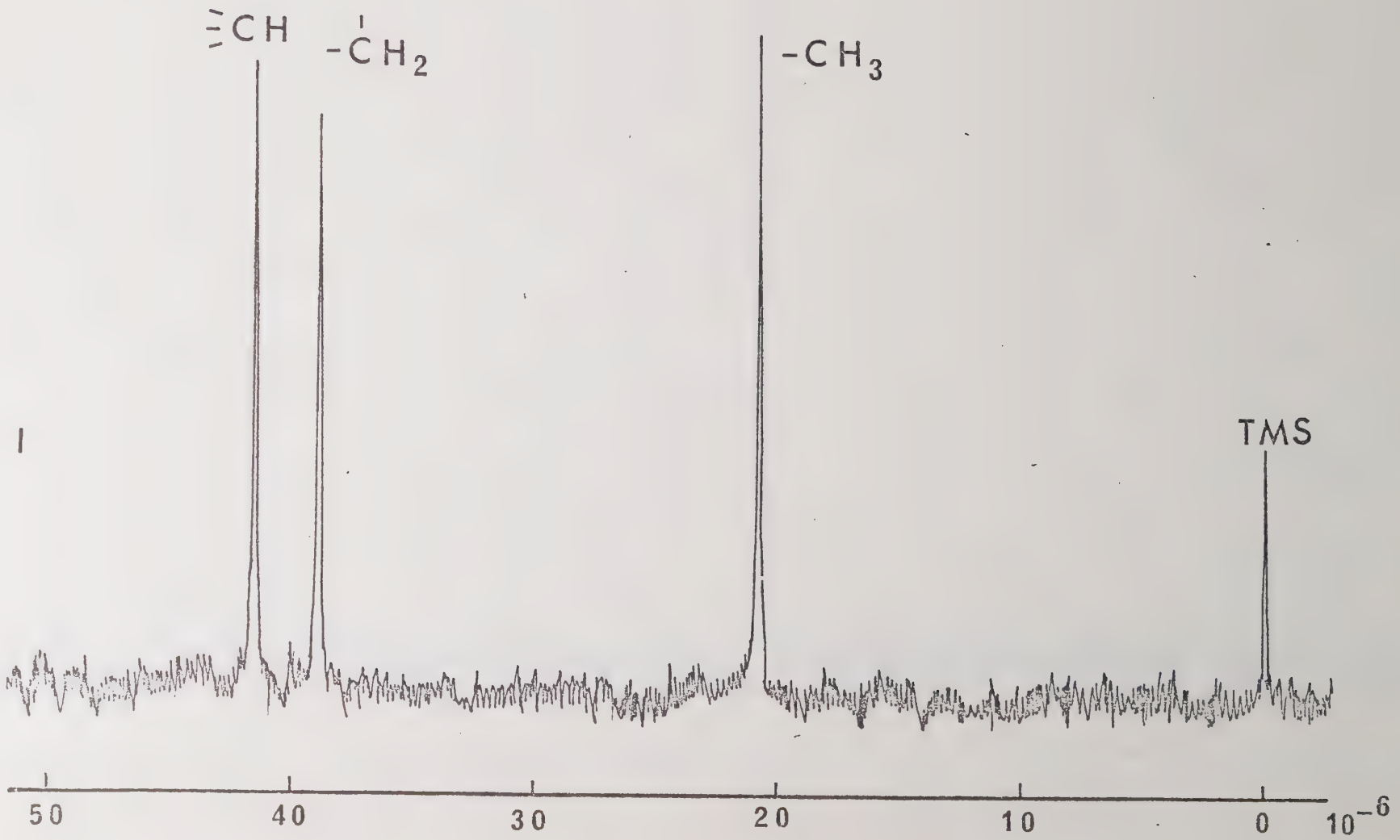
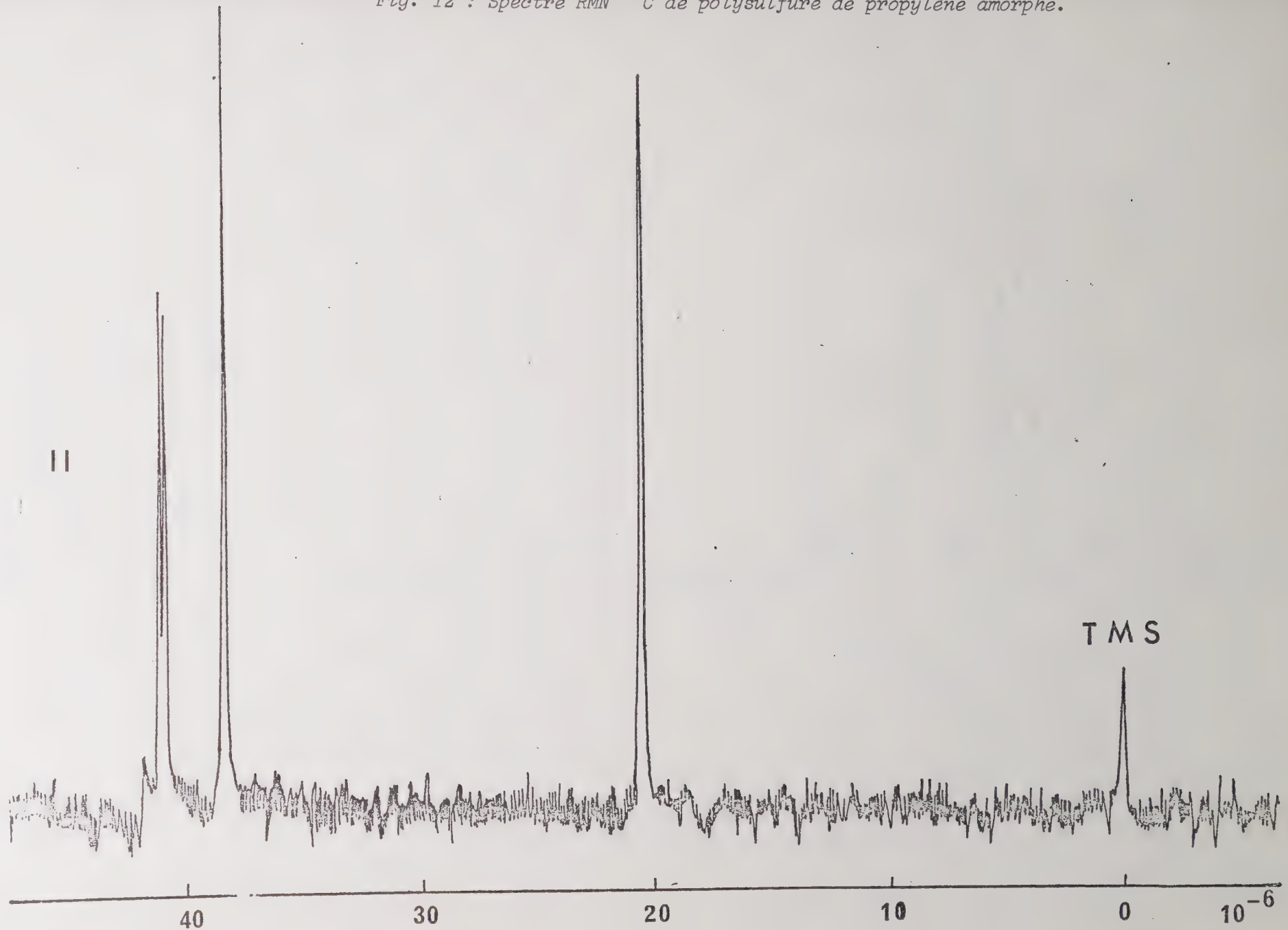


Fig. 12 : Spectre RMN ^{13}C de polysulfure de propylène amorphe.



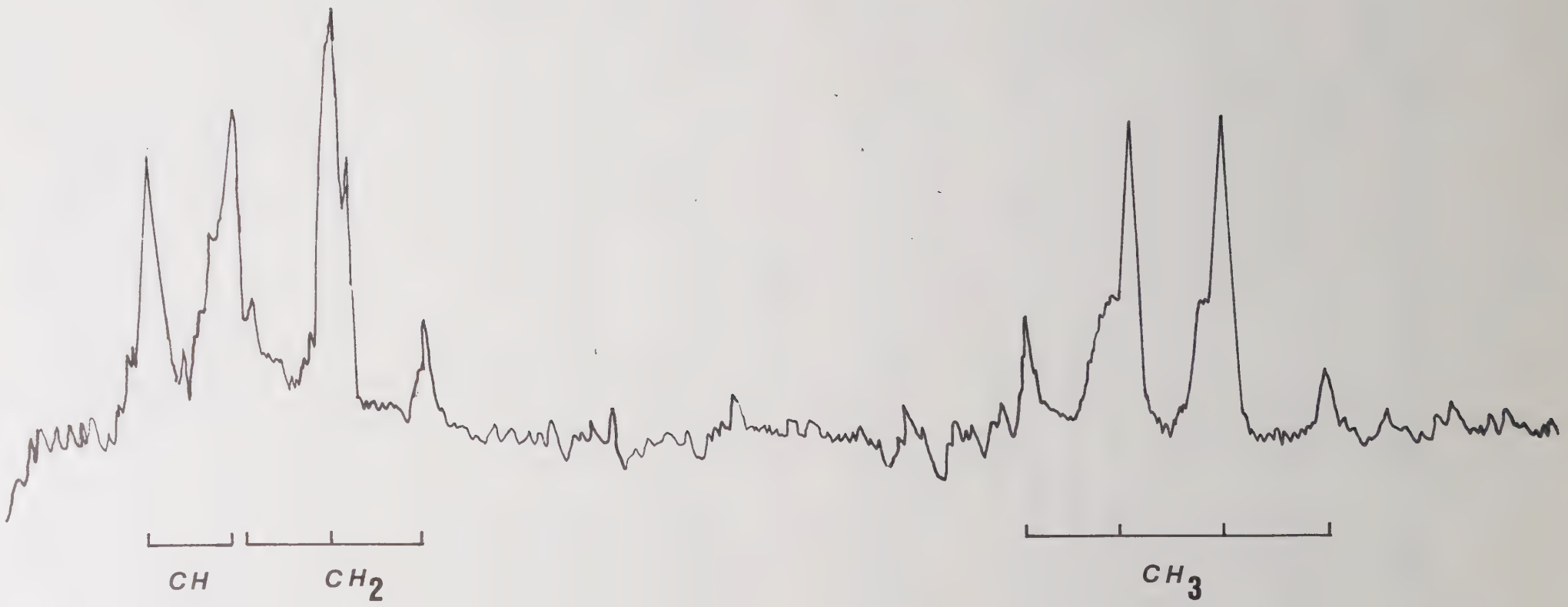


Fig. 13 : Spectre RMN ^{13}C de demi découplage d'un échantillon amorphe.

homopolymères vinyliques. Depuis les études se sont multipliées dans ce domaine.

I - 3 - 3) Spectres de polysulfures de propylène.

Sur les figures 11 et 12 sont représentés les spectres de RMN du ^{13}C d'un polysulfure de propylène cristallin (I) et amorphe (II). Le spectre correspondant au polymère cristallin préparé dans le toluène à 0ºC à partir de l'allylthiolate de cadmium est composé de trois pics d'égale intensité, approximativement, alors que le spectre du produit amorphe préparé dans le tétrahydrofuranne, à partir du carbazylcésium se présente sous la forme de quatre pics.

Les mesures de déplacement chimique des différents pics par rapport au tétraméthylsilane sont rassemblées dans le Tableau VIII.

TABLEAU VIII

Déplacements chimiques des atomes de carbone du polysulfure de propylène par rapport aux atomes de carbone du tétraméthylsilane en 10^{-6}.

Amorceur	$\rangle CH$		$-CH_2-$	$-CH_3$
allylthiolate de cadmium	41,1		38,5	20,6
carbazyl-césium	41,3	41,1	38,5	20,7

* La précision des mesures est d'environ $\pm 0,1.10^{-6}$

L'étude du spectre de demi-découplage du polymère cristallin (figure 13) a permis de faire les attributions. Les pics situés à

$$\tau = 41,1.10^{-6},\ 38,6.10^{-6} \text{ et } 20,6.10^{-6}$$

par rapport aux atomes de carbone du TMS, correspondent respectivement aux carbones de groupements CH, CH_2 et CH_3 (fig. 11).

Cette attribution paraît conforme à ce que l'on peut attendre. Les positions relatives des pics sont d'ailleurs les mêmes que celles observées pour le spectre de RMN du carbone 13 du sulfure de propylène par BOILEAU. Elle observe trois pics dont les déplacements chimiques en 10^{-6} par rapport au TMS sont : 21,77 pour le carbone du groupe méthyle, 26,33 pour le carbone méthylénique et 29,36 pour le carbone tertiaire.

Pour expliquer le spectre obtenu avec les polymères amorphes, nous avons voulu nous assurer que les deux pics situés aux champs faibles appartiennent au même carbone -CH. Des mesures de temps de relaxation longitudinale T_1 ont été effectuées sur le polymère cristallin et sur le polymère préparé par voie anionique avec le carbazylcésium comme agent d'amorçage (55). Les résultats sont rassemblés dans le tableau IX.

TABLEAU IX

Temps de relaxation longitudinale des différents atomes de carbone du polysulfure de propylène (mesures effectuées à 60°C)

Echantillon	Temps de relaxation longitudinale (sec)		
	$\geq CH$	$-CH-_2$	$-CH_3$
cristallin (I)	1,30	0,70	1,40
amorphe (II)	1,30 / 1,40	0,65	1,40

La différence de temps de relaxation longitudinale entre le pic correspondant au groupement CH du polymère cristallin et le pic ayant le même déplacement chimique dans le polymère amorphe ne nous paraît pas significative: Les deux atomes de carbone du polymère amorphe ayant les déplacements chimiques 41,1 et $41,3.10^{-6}$ respectivement ont des temps de relaxation identiques aux erreurs de mesure près. Cette observation est un argument en faveur de l'attribution de ces deux signaux à la résonance du

même carbone tertiaire situé dans deux environnements magnétiques différents.

On observe que, lorsque le pic correspondant au carbone tertiaire se dédouble dans le polymère amorphe, l'intensité de chacun de ces deux pics est nettement inférieure à celle du pic unique du polymère cristallin. L'ensemble des trois observations (spectres de demi-découplage, temps de relaxation longitudinale, intensité des pics) conduit à des conclusions qui sont cohérentes avec les attributions proposées.

Les expériences effectuées en utilisant un sulfure de propylène optiquement actif ont montré que le tartrate de cadmium se comporte comme le carbazylcésium quant à l'ouverture du cycle et on a donc affaire dans les deux cas à un mécanisme anionique (56). L'analyse des clichés de diffraction de rayons X d'un échantillon de polysulfure de propylène obtenu avec le tartrate de cadmium a permis de montrer que ce polymère a une configuration isotactique et qu'il est constitué de cristallites optiquement actifs (poly R et poly S)(57). On peut donc s'attendre à ce que le polymère cristallin obtenu avec l'allylthiolate de cadmium possède le même type de configuration qu'un polymère préparé avec le tartrate de cadmium, car tous deux sont synthétisés selon un mécanisme anionique. Nous avons d'ailleurs constaté l'identité des spectres de RMN du C^{13} de ces polymères.

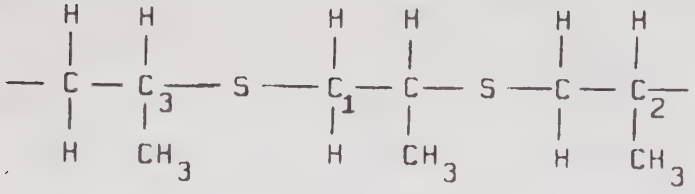
Examinons maintenant les spectres obtenus avec le polymère cristallin (I) et avec le polymère amorphe (II) (figures 11 et 12). Le pic situé à $41,1.10^{-6}$ correspondant au carbone tertiaire du polymère (I) se dédouble dans le spectre du polymère II pour donner deux pics situés à 41,1 et $41,3.10^{-6}$.

On peut penser que le pic à $41,1.10^{-6}$ correspond aux atomes de carbone CH des diades méso et le pic à $41,3.10^{-6}$ peut être attribué aux atomes de carbone tertiaire des diades racémiques.

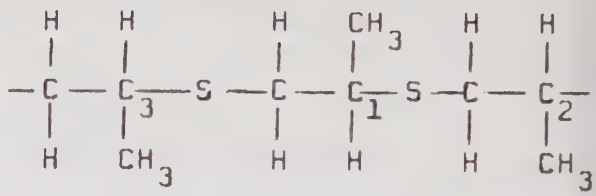
Cette attribution est confirmée par comparaison avec des spectres de RMN ^1H de produits deutériés et préparés dans les mêmes conditions expérimentales (58 - 59). En RMN du C^{13}, c'est donc le carbone tertiaire qui est stéréosensible, alors que en RMN du proton c'est l'un des protons méthyléniques qui est sensible à la configuration des enchaînements.

Cependant certains faits restent encore à expliquer: en particulier le carbone asymétrique ne manisfeste apparemment que des effets de variations de configuration de diades et non de triades comme on pouvait l'espérer.

On doit s'attendre, en effet, à l'existence de quatre types de triades pour un polysulfure de propylène d'enchaînement régulier tête à queue.

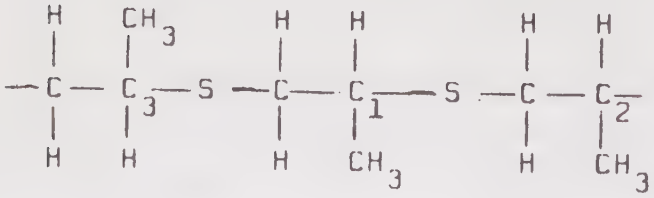


triade isotactique (i)
(RRR ou SSS)

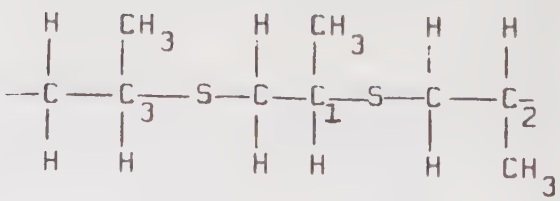


triade syndiotactique (s)
(RSR ou SRS)

sens d'observation



triade hétérotactique h_i
(RSS ou SRR)



triade hétérotactique h_s
(RRS ou SSR)

En effet, lorsque le motif monomère possède un centre asymétrique vrai, comme dans le cas présent, la triade h_i n'est

pas l'image dans un miroir de la triade h_s ; elle ne lui est pas non plus superposable. On peut penser que si le carbone tertiaire C_1 d'un motif monomère, lui-même centre asymétrique, est sensible à la configuration relative du centre asymétrique C_2 situé immédiatement à sa droite, en parcourant la chaîne macromoléculaire dans un sens arbitraire, il sera également sensible à la configuration relative du centre C_3 situé à sa gauche. Or le spectre de résonance du carbone 13 du polysulfure de propylène atactique, d'enchaînement régulier tête à queue, ne présente que deux pics pour le carbone tertiaire. Il s'agit donc de relier les deux déplacements chimiques observés aux quatre triades différentes : i, s, h_i et h_s. Ces deux pics peuvent correspondre chacun à deux types de triades ou bien respectivement à un et à trois types de triades.

Un premier argument en faveur du regroupement deux par deux peut être déduit de l'examen du spectre de RMN du carbone 13 du polysulfure de propylène amorphe préparé avec le carbazylcésium en solution (60). On observe deux pics de résonance approximativement d'égale intensité pour le carbone tertiaire. Or dans les conditions de synthèse de cet échantillon, la propagation s'effectue principalement par l'intermédiaire des ions libres et donc sans contrôle stérique. Les centres actifs additionnent indifféremment les unités monomères de quelque configuration qu'elles soient. Dans ces conditions, on peut supposer que la concentration de diades méso est approximativement égale à celle de diades racémiques. Ceci correspond pour un processus Bernoullien, à la condition

$$h_i = h_s = i = s$$

Si l'on regroupe deux par deux les différentes triades, on doit observer, par conséquent, deux pics d'égale intensité comme dans le cas présent.

Il semble donc raisonnable de penser que les triades isotactiques i apparaissent à $41,1.10^{-6}$ et les triades

syndiotactiques à $41,3.10^{-3}$. Cette interprétation est confirmée par les spectres des protons portés par les atomes de carbone de la chaîne, obtenus après découplage des protons du groupe méthyle pour les échantillons amorphe (fig. 10) et cristallin (figure 9).

En conséquence, deux regroupements différents de triades peuvent rendre compte de ces résultats

$41,3.10^{-6}$		$41,1.10^{-6}$		ou	$41,3.10^{-6}$		$41,1.10^{-6}$
s		i			s		i_i
+		+			+		+
h_s		h_i			h_i		h_s

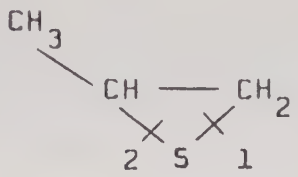
Cette manière de présenter le problème met en évidence le fait, que dans le premier cas, le carbone tertiaire paraît insensible à la variation de configuration du centre asymétrique qui le précède (dans le sens du parcours de la chaîne que nous avons arbitrairement choisi) et que dans le second cas, ce même carbone est insensible à la variation de configuration de celui qui le suit.

Pour lever l'ambiguïté, SOUSSELIER (34, 61) a étudié la configuration par RMN du carbone. Il a montré que l'atome de carbone asymétrique n'est sensible qu'à des configurations de diades; l'attribution des triades est donc

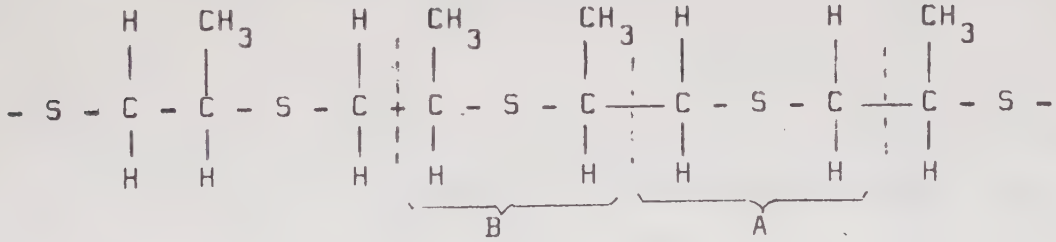
$41,3.10^{-6}$	$41,1.10^{-6}$
s	i
+	+
h_s	h_i

Il reste à attribuer le pic de faible intensité, qui apparaît parfois entre le pic de l'atome de carbone méthylénique et celui de l'atome de carbone tertiaire dans les spectres de

polymères cristallins (fig. 12). Le pic à $39,9.10^{-6}$ est plus important dans le spectre RMN du carbone 13 d'un polymère préparé par amorçage cationique (62). Il s'agit d'irrégularités dans l'enchaînement des unités monomères. En effet, on sait que l'ouverture du cycle du sulfure de propylène se fait de façon prépondérante par attaque sur le carbone primaire (en 1) dans le cas du mécanisme anionique, et que, par contre, l'ouverture en 2 peut devenir importante lors des attaques électrophiles, c'est-à-dire pour un mécanisme cationique.



Ceci a pour conséquence l'introduction d'enchaînements irréguliers tête à tête dans la chaîne



La mesure du temps de relaxation longitudinale T_1 de ce pic parasite permet de l'attribuer au carbone tertiaire, ce qui est confirmé par un spectre de demi découplage effectué sur le polymère cationique.

Pour les échantillons amorphes, on constate parfois que le pic à $41,1.10^{-6}$ peut être d'intensité légèrement inférieure à celle de $41,3.10^{-6}$. Or d'après ce que nous avons dit précédemment, ils doivent être de hauteur égale, puisque dans un polymère anionique, il y a autant de diades méso que de diades racémiques. Ce phénomène peut être expliqué en utilisant un appareil, dont le

pouvoir de résolution est assez élevé pour bien séparer les deux pics distants seulement de $0,2.10^{-6}$ et effectuer ainsi une intégration des surfaces de ces pics. L'étude a été faite sur un appareil Varian XL 100 15 F.T. (Université de Louvain).

Dans notre cas, l'intégration est possible : les temps de relaxation longitudinale des deux pics sont quasiment identiques (1,4 sec.) et nettement inférieurs au temps de répétition des spectres (3 sec); de plus, l'effet OVERHAUSER est identique pour ces pics.

De la figure 14, il ressort que la différence de hauteurs entre les deux pics est encore accentuée, mais on remarque un début de dédoublement du pic à $41,1.10^{-6}$.

L'intégration montre que les surfaces des pics correspondant aux diades méso et racémiques sont égales, ce qui confirme l'attribution précédente des pics (Tableau X).

TABLEAU X

Déplacements chimiques des atomes de carbone du polysulfure de propylène par rapport aux atomes de carbone du TMS en 10^{-6}.

Carbones	triades	déplacements chimiques
$\geq C - H$	$i + h_i$	41,3
	$s + h_s$	41,1
$- CH_2 -$		38,5
$- CH_3$		20,6

$i = rr$	r = diade racémique (syndio)
$s = mm$	m = diade méso (iso)
$h_i = rm$	
$h_s = mr$	

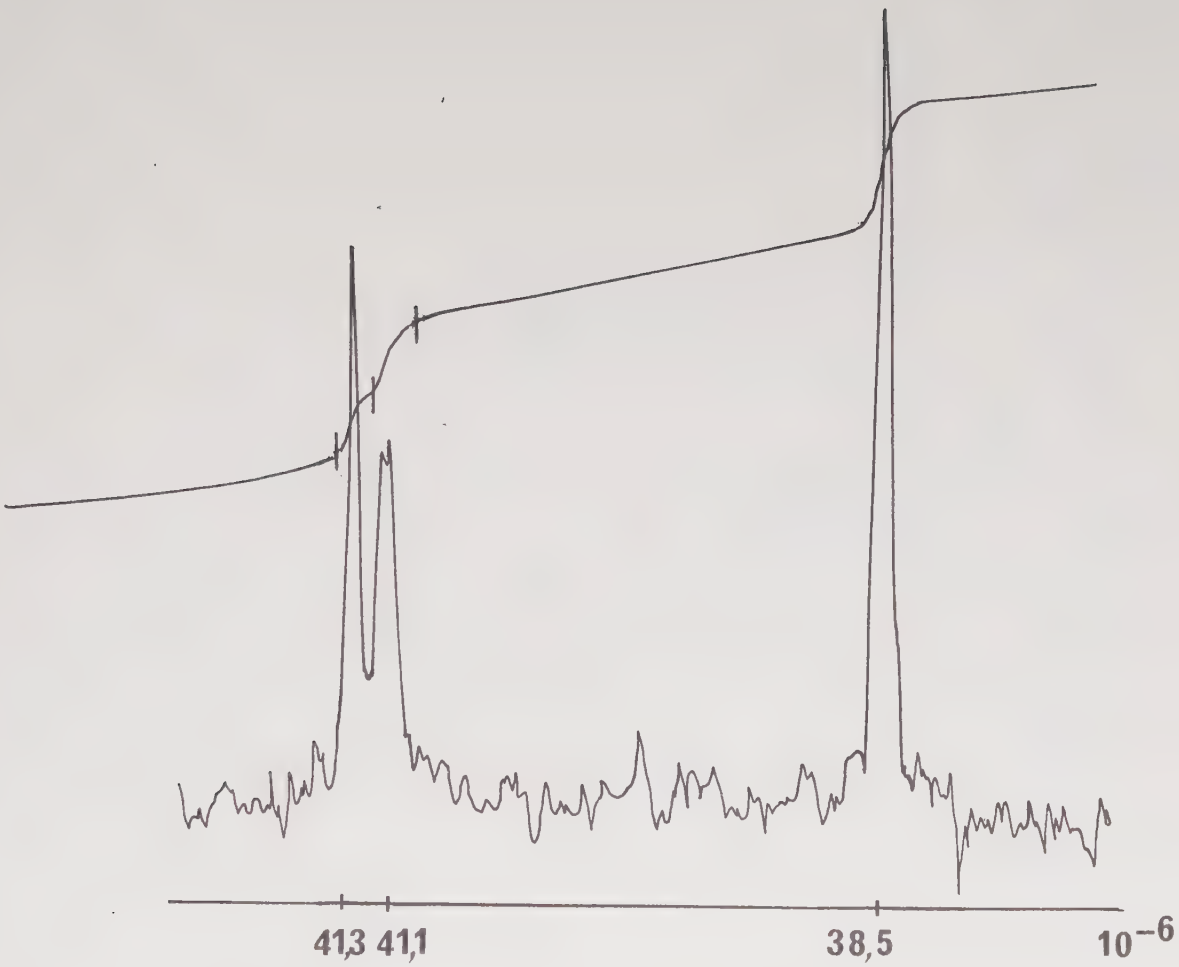


Fig. 14 : Spectre RMN ^{13}C d'un échantillon amorphe, effectué sur un appareil de haute résolution.

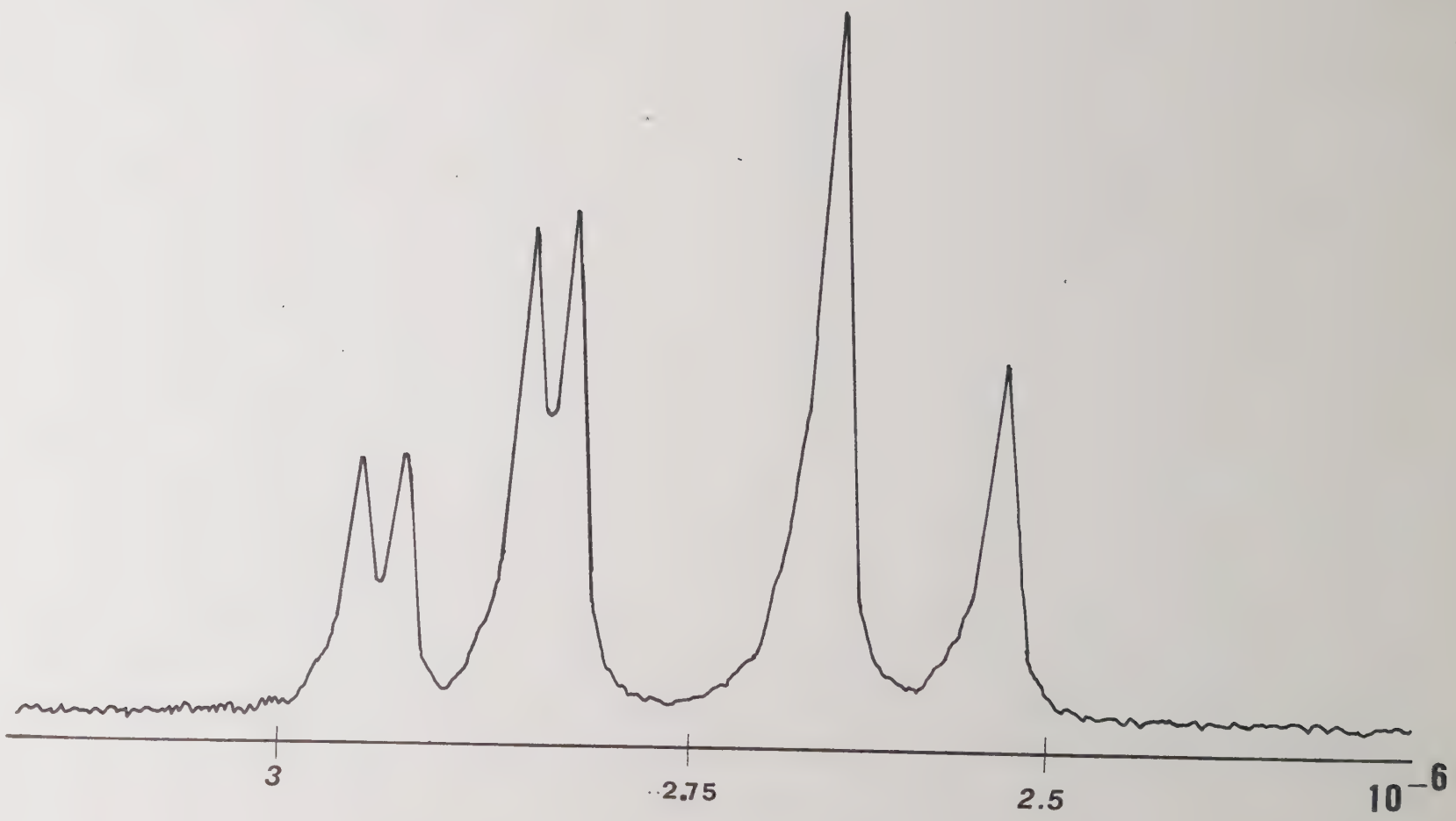


Fig. 15 : Spectre RMN ^{1}H de polysulfure deutérié (expérience VII).

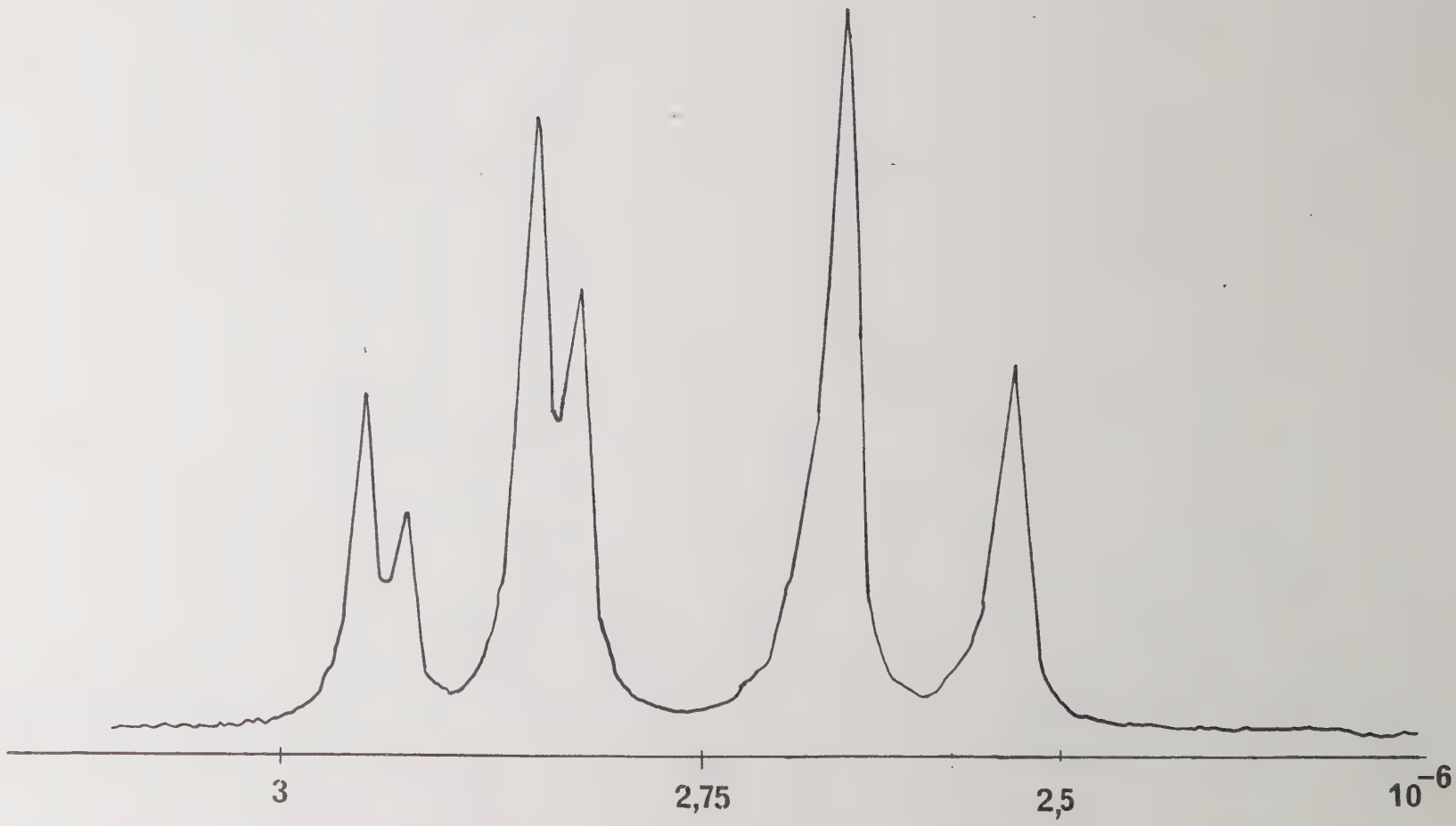


Fig. 16 : Spectre RMN ^{1}H de polysulfure deutérié (expérience V).

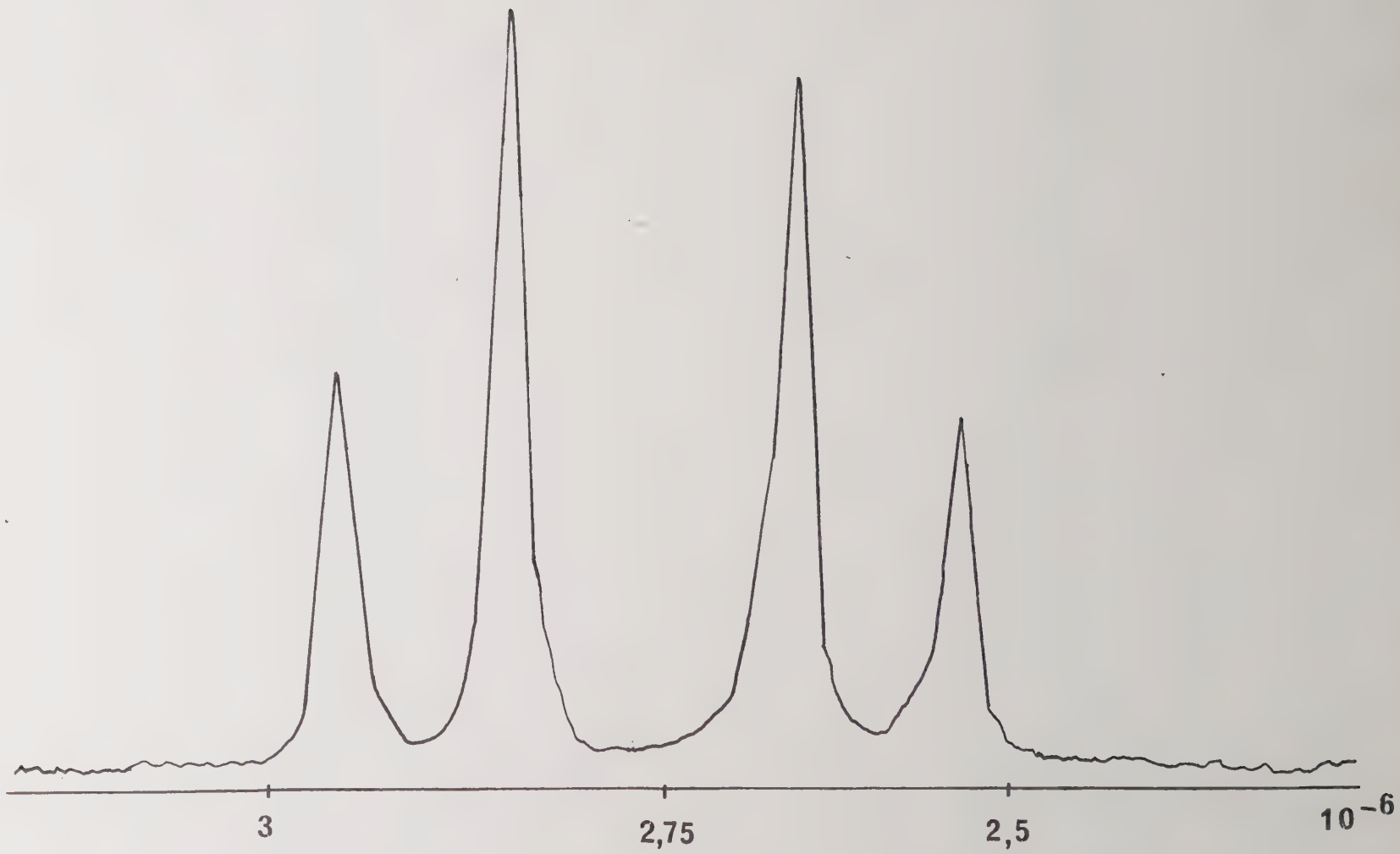


Fig. 17 : Spectre RMN ^{1}H de polysulfure deutérié (expérience I).

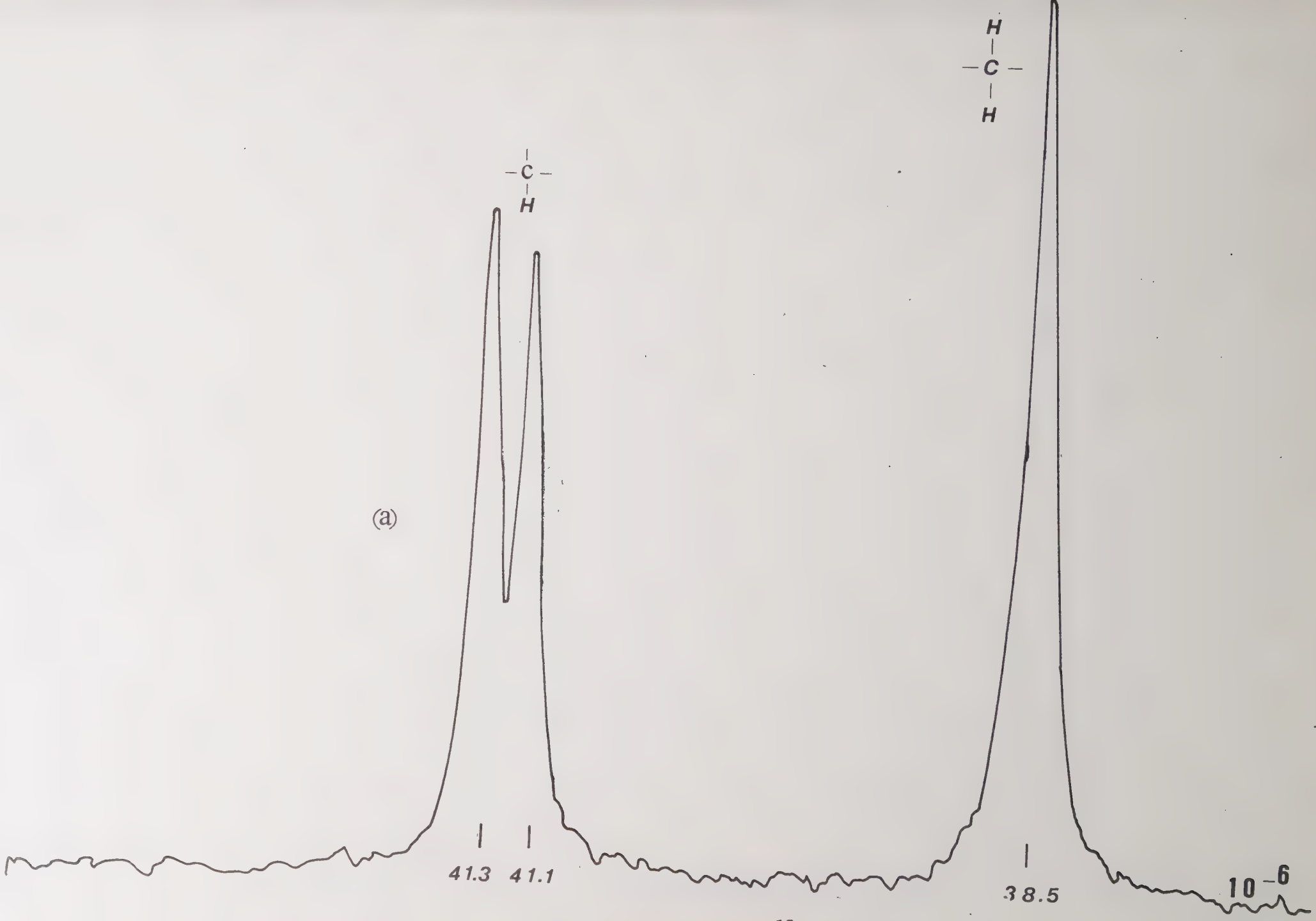


Fig. 18 : Spectre RMN ^{13}C (expérience VII).

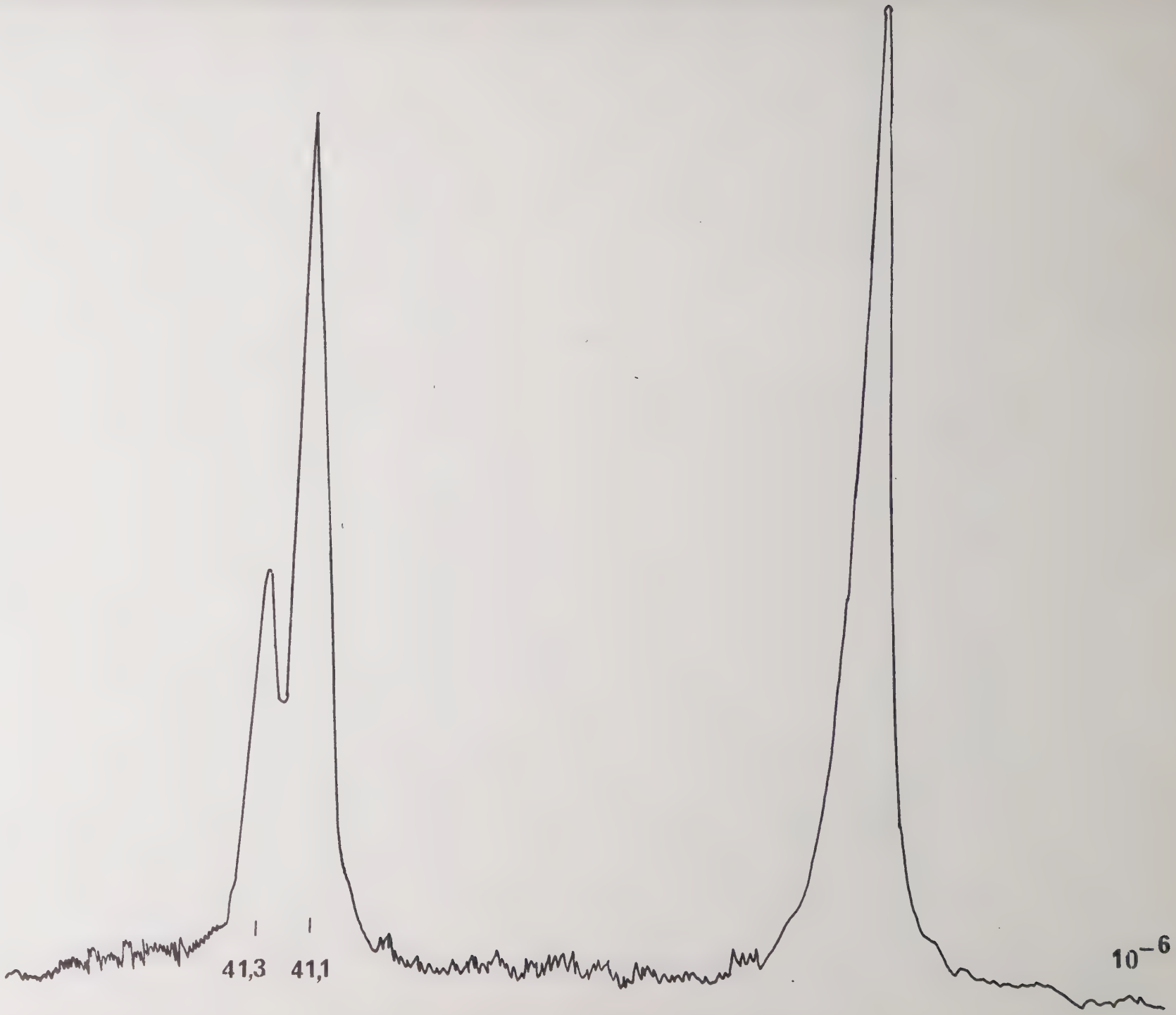


Fig. 19 : Spectre RMN ^{13}C (expérience IV).

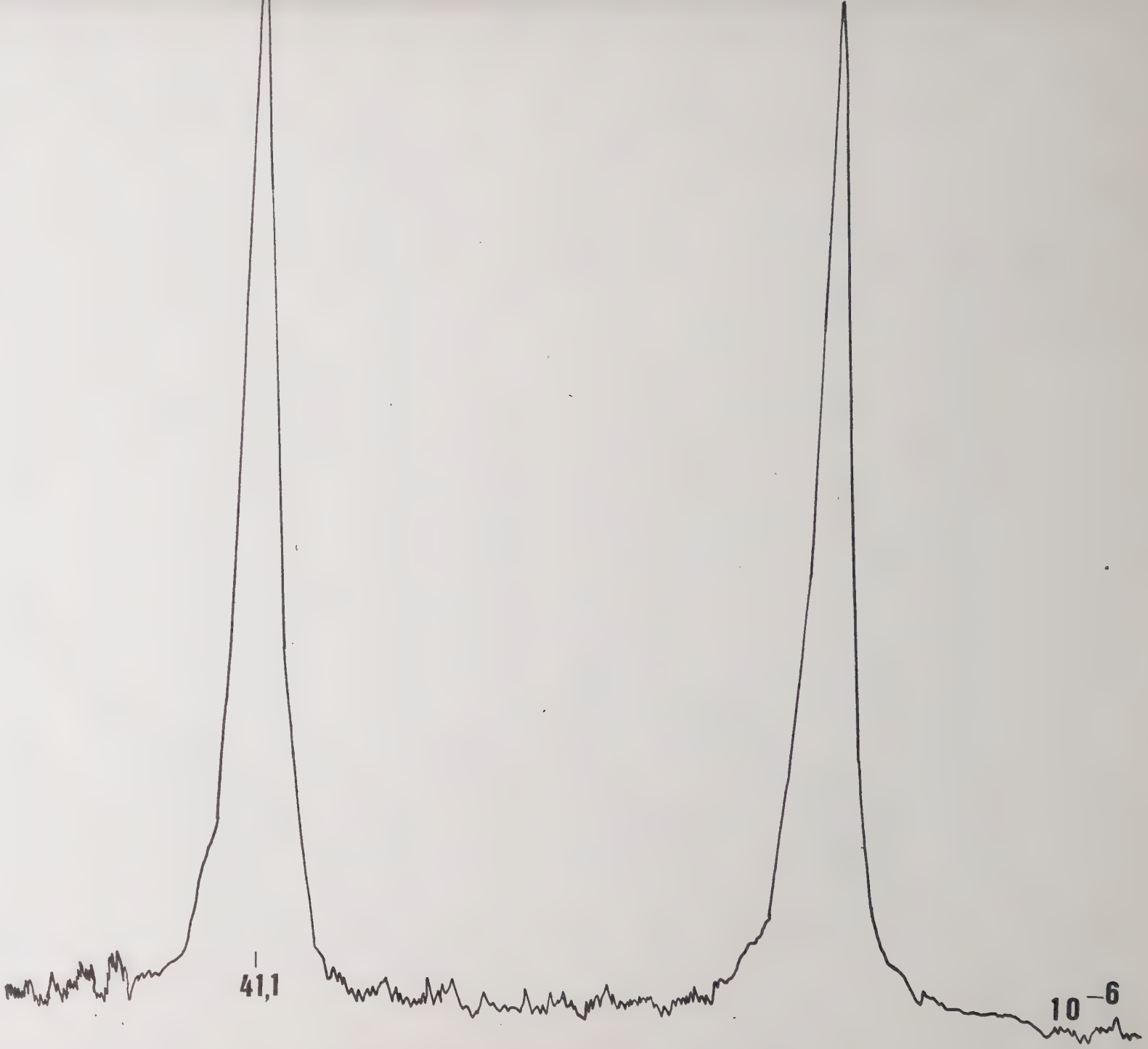


Fig. 20 : Spectre RMN ^{13}C (expérience I).

II) ECHELLE DE TACTICITE DE POLYMERES

L'apport de la RMN du ^{13}C à l'étude de la réaction de polymérisation stéréospécifique du sulfure de propylène en phase homogène est important puisqu'on peut atteindre la régularité de la chaîne sans passer par la deutériation du monomère. Avant de l'utiliser pour rechercher les différents facteurs physiques ou chimiques qui ont une influence sur la tacticité des polymères, il est nécéssaire de vérifier que le coefficient défini pour la RMN du proton est encore valable dans le cas de la RMN du ^{13}C.

$$\sigma = \frac{h_{41,1}}{h_{41,1} + h_{41,3}}$$

$h_{41,1}$ et $h_{41,3}$ étant les hauteurs respectives des deux pics attribués aux triades $i + h_i$ et $s + h_s$.

Pour cela, nous avons préparé une série de polymères dans des conditions expérimentales identiques à celles utilisées pour l'obtention de polymères sélectivement deutériés; la tacticité de ces derniers a été déterminée par RMN du proton.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau XI(voir page suivante).

On constate une bonne corrélation entre les deux séries de résultats; ceux obtenus par RMN du ^{13}C et ceux déterminés en mesurant les hauteurs des pics par RMN du proton. Les figures 15, 16, 17 représentent les spectres de RMN du proton des échantillons deutériés correspondant aux expériences VII, V, I et les figures 18, 19, 20 les spectres de RMN de ^{13}C des polysulfures de propylène VII, IV, I.

Il est donc possible d'étudier la stéréorégularité du

TABLEAU X

Mesures de tacticité du polysulfure de propylène par RMN du ^{1}H et du ^{13}C (a)

Expérience	Agent d'amorçage	(C).10^3 mole.l^{-1}	(M) mole.l^{-1}	Température de polymérisation °C	^{1}H RMN σ_h	^{13}C RMN σ_h
I	$Cd(S-CH_2-CH=CH_2)_2$	13,0	12,8	-20	0,8	1,00
II	$Cd(S-CH_2-CH=CH_2)_2$	3,4	3,0	0	0,72	II_A 0,75(b) II_B $0,76_5$
III	$Cd(S-CH_2-CH_2-S-Bu)_2$	2,5	5,5	0	$0,73_5$-0,66	III_A 0,70-0,74 III_B 0,70
IV	$Cd(S-CH_2-CH_2-S-Bu)_2$	3,0	4,0	0	0,67	$0,67_5$
V	$Cd(S-CH_2-CH_2-S-Bu)_2$	2,0	2,7	0	0,56-0,61	0,61
VI	$Zn(S-CH_2-CH=CH_2)_2$	3,2	4,5	0	0,55	$0,55_5$
VII	$Cd(S-CH_2-CH_2-S-Bu)_2$	2,4	2,5	20	0,50	$0,47_5$-0,50

(a) Les polymères ont été préparés en solution dans le toluène sauf I préparé sans solvant

(b) σ_h déterminé en mesurant la hauteur des pics.

polysulfure de propylène sans utiliser la deutériation. Un autre avantage de cette méthode réside dans le fait que des valeurs de σ comprises entre 0,8 et 1 peuvent être facilement déterminées de cette façon alors que par RMN du proton les mesures sont plus difficiles à cause de la mauvaise résolution, ou insuffisante, des spectres.

En vue de déterminer la reproductibilité des mesures, des spectres ont été tracés à partir de plusieurs solutions d'un même échantillon. σ_{1_H} déterminé à partir de spectres des protons varie entre $0,73_5$ et 0,66, alors que σ_{13_C} varie entre 0,74 et 0,70 (expérience III). Pour ce dernier échantillon, plusieurs spectres ont été effectués successivement sur la même solution et les valeurs de σ_{13_C} étaient comprises entre 0,71 et $0,73_5$.

Ces mesures montrent que la stéréorégularité des chaînes peut être déterminée à 5 % près.

III) INFLUENCE DES DIFFERENTS FACTEURS PHYSIQUES OU CHIMIQUES SUR LA STEREOREGULARITE DES POLYMERES.

Dans l'étude préliminaire de la polymérisation, nous avons vu que pour obtenir en solution des polysulfures de propylène stéréoréguliers, il fallait utiliser un thiolate de cadmium et opérer à basse température. En outre, puisque les associations de polymères varient avec la nature du solvant, il est intéressant de voir comment évolue la tacticité des produits avec le solvant utilisé.

III - 1) INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE POLYMERISATION

TABLEAU XI

Effet de la température de polymérisation.

Temp. de polym.	Agent d'amorçage	$(C).10^3$ mole/ℓ	(M) mole/ℓ	Solvant	σ
20ºC	$Cd(SCH_2-CH=CH_2)_2$	3	12,8	-	1,0
20ºC	$Cd(SCH_2-CH=CH_2)_2$	1,7	2,4	benzène	0,50
20ºC	$Cd(SCH_2-CH_2-SBu)_2$	2,4	2,5	toluène	0,50
10ºC	$Cd(SCH_2-CH=CH_2)_2$	2,9	2,5	toluène	0,58
0ºC	$Cd(SCH_2-CH=CH_2)_2$	3,0	2,4	toluène	0,65
-20ºC	$Cd(SCH_2-CH=CH_2)_2$	3,9	2,4	toluène	0,84

D'après le Tableau XI, on observe qu'opérée à température ordinaire en solution, la polymérisation conduit à des produits atactiques et que par abaissement de la température on augmente la stéréorégularité des chaînes.

III - 2) INFLUENCE DE L'AGENT D'AMORCAGE

TABLEAU XII

Influence de l'agent d'amorçage sur la tacticité.

Agent d'amorçage	$(C).10^3$ mole/l	(M) mole/l	σ
$Cd(SCH_2-CH=CH_2)_2$	1,6	3,0	0,72
$Cd(SCH_2-CH_2-S-C_4H_9)_2$	1,5	3,2	0,67
$Cd(SCH_2CH_2-C_6H_5)_2$	1,7	3,0	0,70
$Cd(SCH_2-CH_2-S-C_2H_5)_2$	1,5	3,2	0,70
$Cd(SCHCH_3-CH_2-SC_2H_5)_2$	1,5	3,1	0,64
$Zn(SCH_2-CH=CH_2)_2$	7,5	5,2	0,50
$Zn(SCH_2-CH_2-SC_4H_9)_2$	5,0	5,7	0,50
Température de pol. = 0°C et solvant toluène			

En aucun cas, il n'a été possible d'obtenir des polymères stéréoréguliers en partant de thiolates de zinc; les dérivés correspondants du cadmium conduisent à des polymères ayant une tacticité comparable entre eux.

III - 3) INFLUENCE DU SOLVANT

TABLEAU XIII

Influence du solvant (A)

Solvant	σ
Toluène	$0,76_5$ - 0,75
Tétrahydrofuranne	0,76
Tétrahydrothiophène	0,78
Héxaméthylphosphotriamide	0,50
Toluène + 0,1 cc éthylène diamine	0,50

Agent d'amorçage : $Cd(SCH_2-CH=CH_2)_2$ Temp.polym.0°

$(\bar{M})$ = 4,0 mole/l

$(C) = 3,4.10^{-3}$ mole/l

Quand on passe d'un solvant non polaire à un solvant polaire tel que le tétrahydrofuranne ou le tétrahydrothiophène, la régularité de la chaîne n'est pas affectée. Pour détruire la tacticité, il faut employer un solvant très polaire tel que le HMPT ou ajouter dans le milieu un agent complexant du cadmium, tel que l'éthylène diamine. Pour savoir si la tacticité dépend de la concentration du composé qui empêche la formation de polymères stéréoréguliers, nous avons effectué des polymérisations en masse en ajoutant des faibles quantités croissantes d'hexaméthylphosphotriamide et d'éthylènediamine.

Les résultats du Tableau XIV montrent que si la quantité d'héxaméthylphosphotriamide est faible, on observe encore un certain degré de régularité dans la chaîne, ce qui n'est pas le cas avec l'éthylènediamine.

TABLEAU XIV

Influence du solvant (B)

(SP) mole.l^{-1}	(HMPT)/(SP)	(EDA)/(SP)	σ
12,8	0	-	1,00
12,0	3.10^{-3}	-	0,64
11,3	6.10^{-3}	-	0,56
10,7	12.10^{-3}	-	0,50
10,2	-	4.10^{-3}	0,50

Agent d'amorçage Cd $(S-CH_2-CH = CH_2)_2$

(C) = 5.10^{-3} M. température pol. 0ºC

III - 4) INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN AGENT D'AMORCAGE

TABLEAU XV

Influence de la concentration en agent d'amorçage

(M) mole.l^{-1}	(C).10^{-3} mole.l^{-1}	(M)/(C)	σ
2,4	0,14	17.000	0,58
2,2	0,37	6.000	0,56
2,4	1,15	2.100	0,60
2,7	2,0	1.350	0,56 - 0,60
2,4	4,2	600	0,58
2,4*	5,5	450	0,50

Température pol. 0°C cat.: Cd$(S-CH_2-CH_2-S-Bu)_2$

* manipulation répétée deux fois Solvant: toluène

La concentration en agent d'amorçage ne semble pas jouer un rôle très important. Cependant, la tacticité disparait quand cette concentration est très élevée et l'on peut penser que le rapport $(M)/(C)$ intervient dans le mécanisme réactionnel de stéréosélection.

III - 5) INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN MONOMERE

TABLEAU XVI

Influence de la concentration en monomère

Catalyseur	$(C).10^3$ mole.l^{-1}	(M) mole.l^{-1}	$\frac{(M)}{(C)}$	σ
$Cd(SCH_2CH_2SBu)_2$	$1,1_5$	2,4	2100	0,58
$Cd(S_{2}CH=CH_2)_2$	$1,4_5$	5,9	4100	0,85
$Cd(SCH_2CH=CH_2)_2$	1,4	12,8	9100	1,00
$Cd(SCH_2CH_2SBu)_2$	2,5	1,2	500	0,50
$Cd(SCH_2CH_2SBu)_2$	2,6	5,3	2000	0,70
$Cd(SCH_2CH_2SBu)_2$	2,5	12,8	5100	1,00
$Cd(SCH_2CH_2SBu)_2$	5,5	2,4	400	2,4
$Cd(SCH_2CH=CH_2)_2$	5,5	5,9	1100	0,68
$Cd(SCH_2CH_2SBu)_2$	5,6	12,8	2300	1,00
$Zn(SCH_2CH=CH_2)_2$	7,5	5,2		0,50
$Zn(SCH_2CH=CH_2)_2$	7,4	12,8		0,50

Solvant : toluène Température pol. 0ºC

La tacticité augmente avec la concentration en sulfure de propylène jusqu'à devenir égale à 1 quand on polymérise en masse avec un thiolate de cadmium comme agent d'amorçage. Dans le cas de l'allylthiolate de zinc, même effectuée en masse, la polymérisation conduit à des produits atactiques.

III - 6) INFLUENCE DU DEGRE D'AVANCEMENT DE LA POLYMERISATION

Il était intéressant de suivre l'évolution de la tacticité en fonction de l'avancement de la réaction de polymérisation. On constate dans le Tableau XVII que pour une forte concentration initiale en monomère on ne voit pas de différence significative entre les différents rendements

TABLEAU XVII

Influence du degré d'avancement de la réaction.

Rendement %	σ
17	0,78
52	0,80
75	0,79
100	$0,76_5$

$(M) = 4,0$ mole/l

$(C) = 3,4.10^{-3}$ mole/l

Agent d'amorçage : allylthiolate de cadmium - solvant toluène

Température de pol. 0ºC

IV) ETUDE PAR RMN DU ^{13}C D'UN COPOLYMERE SULFURE D'ETHYLENE - SULFURE DE PROPYLENE.

En annexe de ce chapitre consacré principalement à la RMN du ^{13}C, nous avons analysé un spectre de copolymère sulfure d'éthylène-sulfure de propylène. Dans l'étude de la polymérisation stéréoélective du sulfure de propylène avec notre système d'amorçage (que nous développons dans le chapitre suivant), nous avons été conduit à effectuer une telle copolymérisation. SALVATORI (63) a analysé un spectre de copolymère sulfure d'éthylène (SE)-sulfure de propylène (SP) obtenu anioniquement; les séquences polysulfure de propylène étaient amorphes et dans son expérience la fraction molaire en sulfure d'éthylène dans le copolymère était égale à 0,35.

Nous avons comparé ses attributions (fig. 21) avec celles obtenues dans notre cas, pour des séquences PSP principalement isotactiques(figures 22 et 23), la fraction molaire en sulfure d'éthylène étant égale à 0,2.

Si on appelle C_1 et C_2 les carbones de l'unité monomère centrale d'une triade, en reprenant la terminologie de T. SALVATORI, nous écrivons

C_1 $\quad -C-\underset{\gamma}{C}-S-C_1-\underset{\beta}{C}-S-C-\underset{\varepsilon}{C}-S$

C_2 $\quad -C-\underset{\delta'}{C}-S-C-C_2-S-C-\underset{\delta}{C}-S$

E étant un motif sulfure d'éthylène dans la chaîne, P un motif sulfure de propylène, nous pouvons considérer l'ensemble des triades possibles. Par analogie avec le spectre de T. SALVATORI, nous attribuons le pic à $32,4.10^{-6}$ aux carbones méthyléniques d'une séquence EEE.

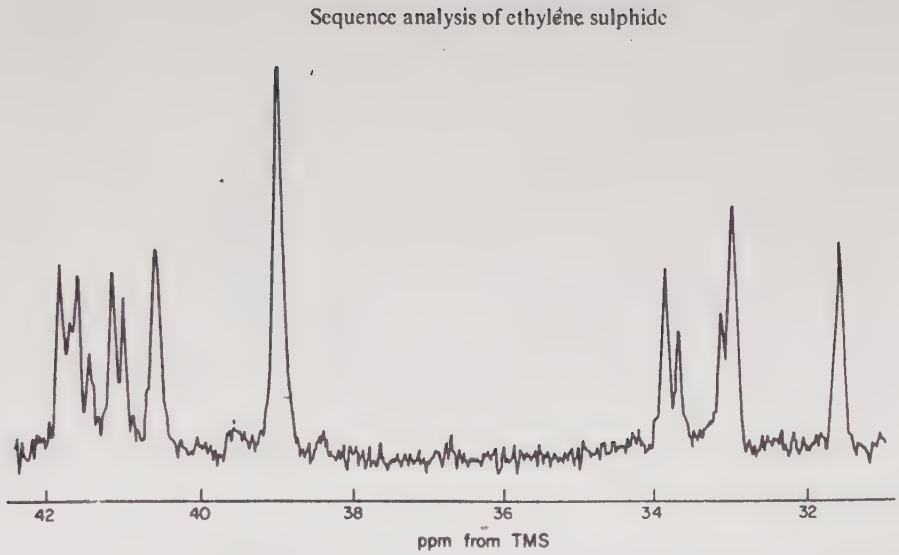


Fig. 2. $^{13}C-\{^1H\}$ spectrum (25·14 M Hz) of chain carbon atoms in poly(ethylene sulphide–propylene sulphide). Mole fraction of ethylene sulphide $M_E = 0{\cdot}35$. Spectrum taken in C_6D_6 at 50°.

Fig. 21 : Spectre RMN ^{13}C d'un copolymère sulfure d'éthylène - sulfure de propylène (amorphe).

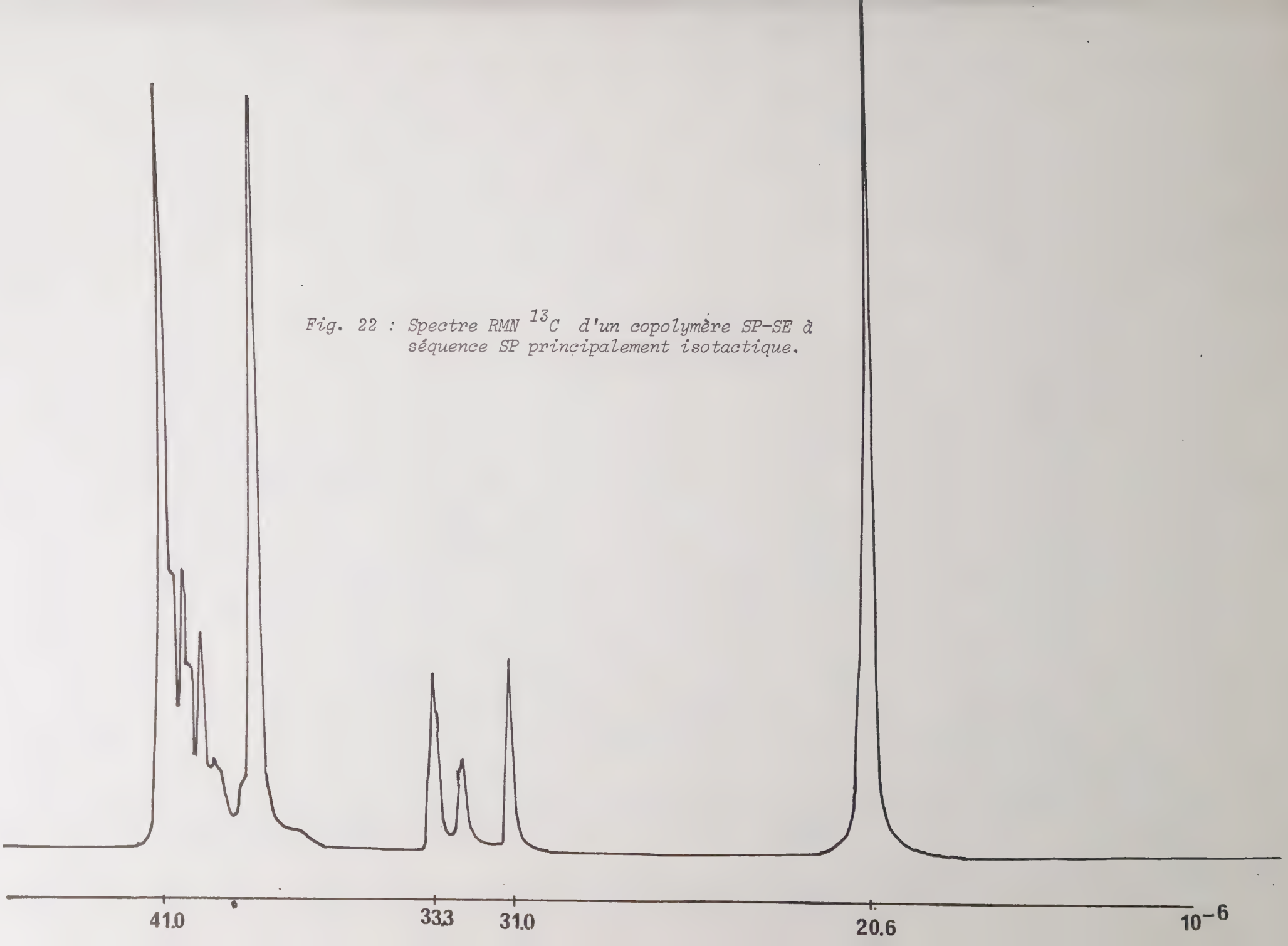


Fig. 22 : Spectre RMN ^{13}C d'un copolymère SP-SE à séquence SP principalement isotactique.

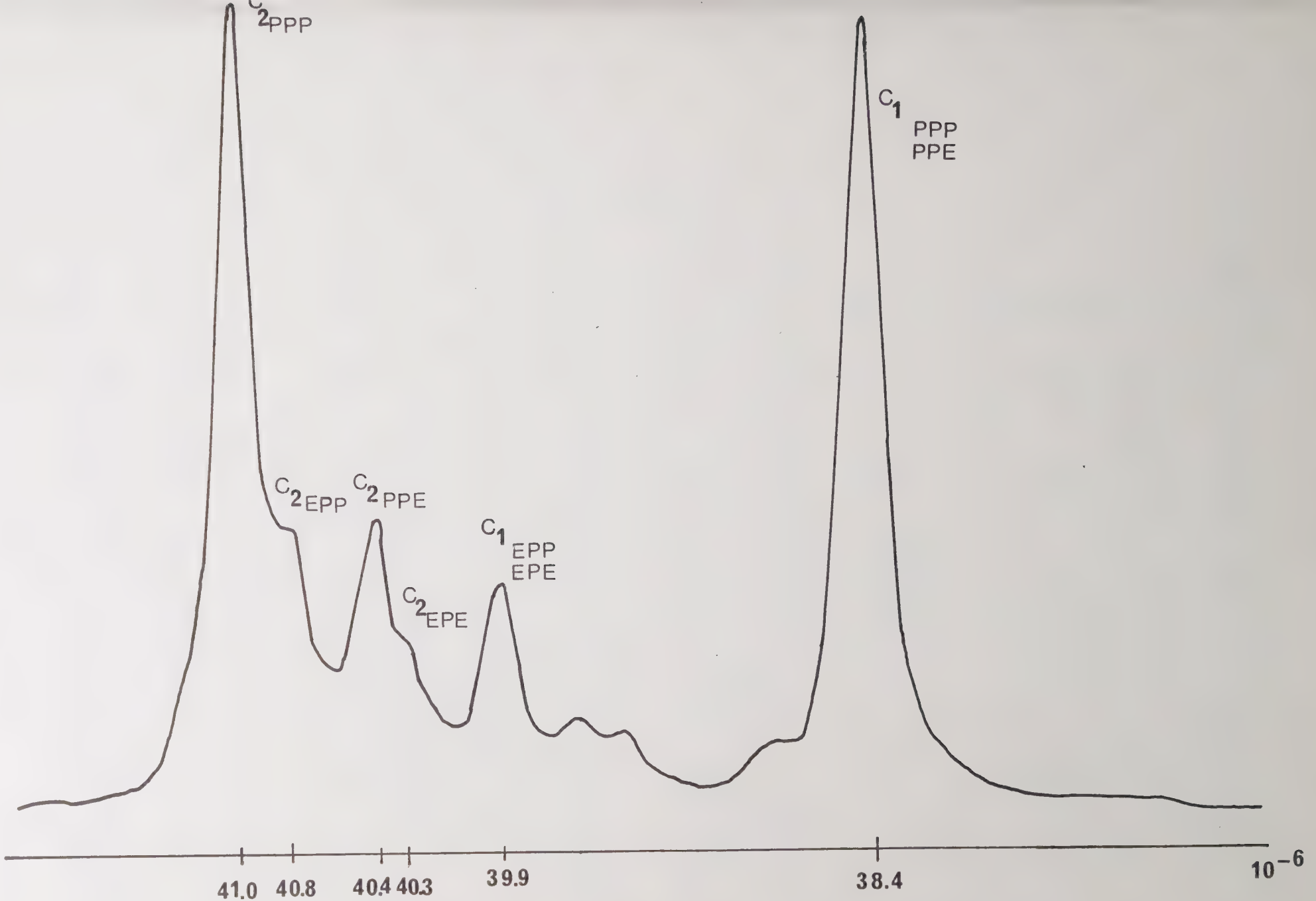


Fig. 23 : Expansion du spectre RMN ^{13}C du copolymère SP-SE.

triades	C_1	C_2
EEE	ν_E	ν_E
EEP	$\nu_E + \varepsilon$	$\nu_E + \delta$
PEE	$\nu_E + \gamma$	$\nu_E + \gamma'$
EPE	$\nu_E + \beta$	$\nu_E + \alpha$
PPE	$\nu_E + \beta + \gamma$	$\nu_E + \alpha + \delta'$
EPP	$\nu_E + \beta + \varepsilon$	$\nu_E + \alpha + \delta$
PEP	$\nu_E + \gamma + \varepsilon$	$\nu_E + \delta + \delta'$
PPP	$\nu_E + \beta + \delta + \varepsilon$	$\nu_E + \alpha + \delta + \delta'$

Etant donné l'éloignement du carbone ε de C_1, la valeur de ε doit être négligeable ($\lesssim 0{,}1.10^{-6}$). En outre, la valeur de γ doit être négative puisqu'on passe de EEE à PEE en substituant un hydrogène du carbone γ par un groupement méthyle qui déplace donc le pic vers les champs forts.

Par analogie avec nos spectres du polysulfure de propylène, le pic à $38{,}4.10^{-6}$ doit être attribué au carbone C_1 dans les triades PPP et PPE

$$\text{donc } \nu_E + \beta + \gamma = 38{,}4.10^{-6}$$

A sa gauche, il doit donc avoir le pic C_1 EPP et EPE ($\nu_E + \beta$ et $\nu_E + \beta + \varepsilon$) qui sont avant les pics des carbones C_2 d'une unité monomère SP. Donc ce doit être le pic à $39{,}9.10^{-6}$

$$\text{d'où } \beta = 7{,}5.10^{-6}$$

$$\gamma = -1{,}5.10^{-6}$$

et le pic C_1 (PEE et PEP) est à 31.10^{-6}

Pour les carbones C_2 dans le massif vers $32{,}5.10^{-6}$ il y a trois pics à champ plus faible que ν_E appartenant à des

carbones méthyléniques d'un motif monomère SE à 32,5, 33,2 et $33,3.10^{-6}$

$$\text{d'où} \quad \delta + \delta = 0,8.10^{-6}$$

$$\text{avec} \quad \delta = 0,7 \text{ ou } 0,1.10^{-6} \text{ et}$$

$$\delta' = 0,7 \text{ ou } 0,1.10^{-6}$$

Pour le carbone tertiaire d'un motif SP nous avons

$$\nu_{C_2}(EPE) = \nu_E + \alpha$$
$$\nu_{C_2}(PPE) = \nu_E + \alpha + \delta'$$
$$\nu_{C_2}(EPP) = \nu_E + \alpha + \delta$$
$$\nu_{C_2}(PPP) = \nu_E + \alpha + \delta + \delta'$$

Dans les triades EPE, seule la contribution de α est présente; donc

$$C_2(EPE) \text{ est à } 40,3.10^{-6} \quad \text{et} \quad \alpha = 7,9.10^{-6}$$

d'où $C_2(PPP) = 41,1.10^{-6}$. Mais on sait que ce carbone est sensible à la configuration des diades, qu'il est dédoublé pour un polysulfure de propylène amorphe. Dans notre cas, il y a peu de diades racémiques et les séquences SP sont à prédominances isotactiques. Le grand pic à $41,0.10^{-6}$ est bien attribué au carbone tertiaire des diades méso PPP.

Les deux pics non attribués à 40,4 et $40,8.10^{-6}$ ne peuvent provenir que des carbones C_2 dans les triades EPP et PPE.

Si δ=0,7 δ'=0,1 alors $\nu_{C_2}(PPE)=40,4.10^{-6}$ et $\nu_{C_2}(EPP)=41,0.10^{-6}$

ou δ=0,1 δ'=0,7 $\nu_{C_2}(PPE)=41,0.10^{-6}$ et $\nu_{C_2}(EPP)=40,4.10^{-6}$

Mais puisque S. BOILEAU (52) a montré que le carbone C_2 n'est pas affecté par la configuration du carbone δ , seul

ν_{C_2} (PPE) doit être dédoublé. Sachant que nous avons une prédominance de diades iso, c'est la première solution qui coïncide le mieux avec les résultats expérimentaux donc

$$\nu_{C_2} \text{ (PPE)} = 40{,}4.10^{-6}$$

$$\nu_{C_2} \text{ (EPP)} = 40{,}8.10^{-6} \text{ (diades méso)}$$

et ν_{C_2} (PEE) = $32{,}5.10^{-6}$ et ν_{C_2} (EEP) = $33{,}2.10^{-6}$

En prenant un copolymère SE - SP avec séquences polysulfure de propylène principalement isotactiques, nous avons pu ainsi compléter les informations concernant l'attribution des pics.

V) TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

V - 1) PREPARATION DU SULFURE DE PROPYLENE DEUTERIE

$$CH_3COCH_2Cl \xrightarrow[LiAlD_4]{68\%} CH_3\text{-}CD(OH)CH_2Cl \xrightarrow[NaOH]{51\%} CH_3\text{-}CD\text{-}CH_2 \xrightarrow[(NH_2)_2CS]{35\%} CH_3\text{-}CD\text{-}CH_2$$

(O) (S)

La voie suivie est identique à celle utilisée par IVIN et NAVRATIL (42), exceptée l'étape finale dont le rendement est meilleur en utilisant la méthode de BORDWELL et ANDERSEN (64).

La chloracétone est séchée sur sulfate anhydre de sodium et distillée Eb_{760} 119°C - l'éther (1 l) est séché d'abord sur fil de sodium et ensuite à reflux avec $LiAlH_4$. Il est ensuite distillé directement dans un tricol utilisé pour la réduction.

Etape 1 : Réduction de la chloracétone (65 - 66)

32 ml (0,4 mole) de chloracétone dans 200 ml d'éther sec sont placés dans une ampoule à brome sur un ballon, avec agitateur contenant 5 g de $LiAlD_4$. La solution de chloracétone est alors ajoutée dans le ballon, très lentement de façon à maintenir un léger reflux et on continue à agiter pendant dix minutes après addition complète. De l'eau (50 - 100 ml) est alors ajoutée afin de détruire le réducteur en excès. Le précipité résultant est filtré et lavé avec de l'acide chlorhydrique 3N(200 ml). L'éther est éliminé par fractionnement.

Etape 2 : Cyclisation en oxiranne (67)

L'alcool de l'étape précédente (26 g) est agité pendant une heure avec une solution aqueuse de potasse en quantités équimolaires. La phase surnageante est séparée. On a recueilli 8,2 g de méthyloxiranne (Eb_{760}=36ºC)

Etape 3 : Conversion en méthylthïiranne (64)

13,3 g de thiourée, mélangés avec 5 ml d'acide sulfurique concentré dans 5 ml d'eau, sont refroidis à 0ºC dans un tricol de 250 ml. 8,2 g d'époxyde sont ajoutés en deux heures de façon à ce que la température du milieu réactionnel reste au-dessous de 5ºC. Le mélange est encore agité pendant 10 minutes après addition totale et ramené à la température ordinaire. On ajoute une solution de Na_2CO_3(22 g) dans l'eau (100 ml). La phase surnageante est séparée après une demi-heure et à nouveau après 24 heures.

La phase aqueuse est traitée plusieurs fois au pentane; celui-ci est ensuite distillé; les extraits sont ajoutés à la phase surnageante précédemment séparée. Celle-ci est distillée sous vide poussé et le distillat lavé avec une solution aqueuse de soude à 20 % et plusieurs fois à l'eau distillée. La phase surnageante est encore lavée avec une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium, puis séparée et distillée sous vide dans un tube

contenant du sulfate de magnésium anhydre. Le sulfure de propylène est enfin fractionné à la colonne à bande tournante (Eb_{760} =74 - 76ºC) On recueille 3,7 g de sulfure de propylène deutérié. Le rendement à partir de la chloracétone est de 12,5 %.

V - 2) PREPARATION DU TARTRATE DE CADMIUM

Une solution aqueuse chaude d'acétate de cadmium dihydraté (5,4 g, 0,02 mole) est ajoutée à une solution d'acide tartrique (3 g, 0,02 mole) à 60ºC et le mélange mis à reflux pendant une heure. Le précipité formé est retenu sur un papier filtre et lavé à l'eau jusqu'à ce que les eaux de lavage aient un pH neutre. Le produit est alors séché pendant 10 h à 90ºC. Le rendement est de 70 % (3,63 g) (68).

V - 3) DECONVOLUEUR DE COURBES

Cet appareil (DUPONT 310) permet la représentation simultanée de dix pics de courbes spectroscopiques du type gaussien, lorentzien ou autre, sur un écran fluorescent. Un arrangement de miroirs permet de superposer le tracé théorique d'un spectre construit sur l'écran avec celui obtenu par enregistrement sur papier.

Les pics théoriques peuvent être modifiés dans leurs hauteurs, largeurs, positions jusqu'à ce que la superposition avec le spectre expérimental soit correcte. Un intégrateur peut ensuite calculer le "poids" de la surface d'un pic pour une combinaison choisie. Par exemple pour les spectres RMN proton du polysulfure deutérié (fig. 6), on commence par construire les deux pics de la partie A du spectre, correspondant aux diades iso puis ceux des diades syndio; ensuite on fait coïncider la courbe théorique globale avec le spectre. En prenant par hypothèse la surface des quatre pics égale à 100 pour l'intégrateur, il suffit de ne garder sur l'écran que les deux pics correspond aux diades iso ou ceux des diades syndio, l'intégrateur calculant le pourcentage des surfaces des deux pics conservés par rapport à la surface totale.

V - 4) SPECTRES DE RMN

Les échantillons de polymère ont été mis en solution dans le tétrachlorure de carbone (300 à 600 mg de polymère dans 5 ml de solvant) avec 10 % de benzène deutérié pour "locker". La référence interne est le tétraméthylsilane. Les spectres de RMN du carbone 13 à 25 MHz ont été obtenus en découplant les atomes de carbone des atomes d'hydrogène (découplage par bruit) et en utilisant la technique d'accumulation des spectres à l'aide de la transformation de FOURIER. Plusieurs appareils ont été utilisés; un appareil XL 100 15 VARIAN, un appareil PS 100 JEOL et un BRUCKER WH 90 opérant à 22,63 MHz.

Les mesures des temps de relaxation T_1 des atomes ont été effectuées en utilisant la technique de l'impulsion à 180º suivie d'une deuxième impulsion à 90º à un intervalle de temps τ bien défini. Le temps de relaxation longitudinale T_1 est calculé à partir de la mesure de l'intensité des pics d'absorption correspondant à différentes valeurs de τ par la formule (69)

$$\text{Log} \frac{I_\infty - I_\tau}{2\ I_\infty} = - \frac{\tau}{T_1}$$

Le nombre d'accumulations de spectres variait entre 200 et 2000 selon le rapport signal/bruit de l'appareil. Les tubes de RMN étaient de 10 mm de diamètre sauf pour le VARIAN XL100 15 (5 mm Ø).

Dans tous les cas, l'intégration travaillait sur 8 K (8000 points).

CHAPITRE III

POLYMERISATION STEREOELECTIVE DU SULFURE DE PROPYLENE.

L'utilisation de l'activité optique, que possèdent certains monomères, s'est révélée extrêmement profitable dans l'étude des mécanismes de polymérisation et de la structure des polymères. C'est, en effet, un paramètre facile à étudier, bien que les contributions des structures secondaires des polymères à l'activité optique soient encore peu connues.

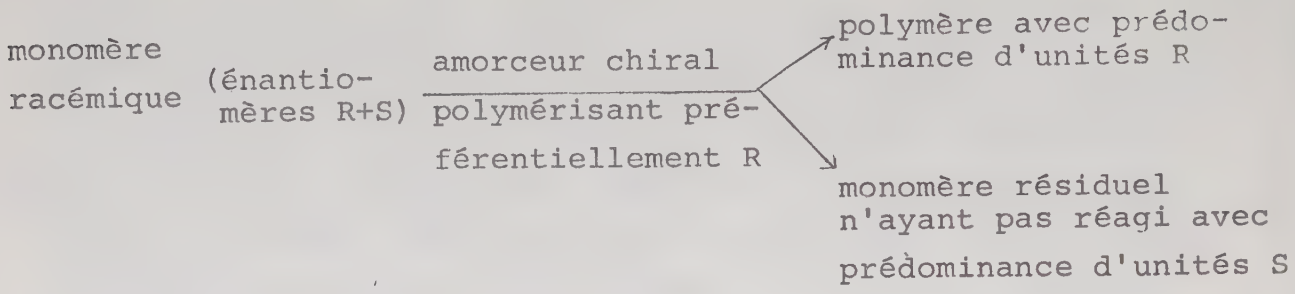
On peut obtenir des polymères optiquement actifs par polymérisation d'un monomère optiquement actif contenant donc déjà un centre asymétrique, qui ne sera pas modifié au cours de la polymérisation. C'est le cas d'oléfines (70-71) et d'éthers vinyliques (72-73) par exemple, à carbone asymétrique dans la chaîne latérale ou bien le cas d'hétérocycles oxygénés ou soufrés comme l'oxyde de propylène (74-75-76), le méthylthiiranne (77-78) et le tertbutylthiiranne (79).

Une autre voie d'accès aux polymères optiquement actifs est la création d'un centre asymétrique dans la chaîne, au cours de la polymérisation, comme dans le cas des sorbates étudiés par NATTA et FARINA (80). Cependant, les rendements optiques sont peu élevés dans la plupart des cas étudiés jusqu'à présent.

Une autre possibilité pour préparer ce type de polymères consiste à incorporer préférentiellement l'un des énantiomères dans la chaîne du polymère en partant d'un monomère racémique et d'un amorceur chiral, ce qui provoque un véritable dédoublement des énantiomères. C'est ce que PINO a appelé une polymérisation STEREOELECTIVE (81) et TSURUTA, une polymérisation sélective asymétrique (81-82).

Des mises au point sur l'ensemble des travaux effectués dans le domaine des polymères optiquement actifs ont été publiées ces dernières années (81-83-84).

Le schéma d'une polymérisation stéréoélective peut être présenté de la façon suivante :



Le polymère obtenu s'enrichit, par exemple, en motifs du type R alors que le monomère n'ayant pas réagi, s'enrichit en antipode de signe opposé. Etant donné que l'activité optique du polymère peut dépendre d'une certaine manière de sa structure, il est préférable de suivre la stéréoélection à partir du monomère non consommé.

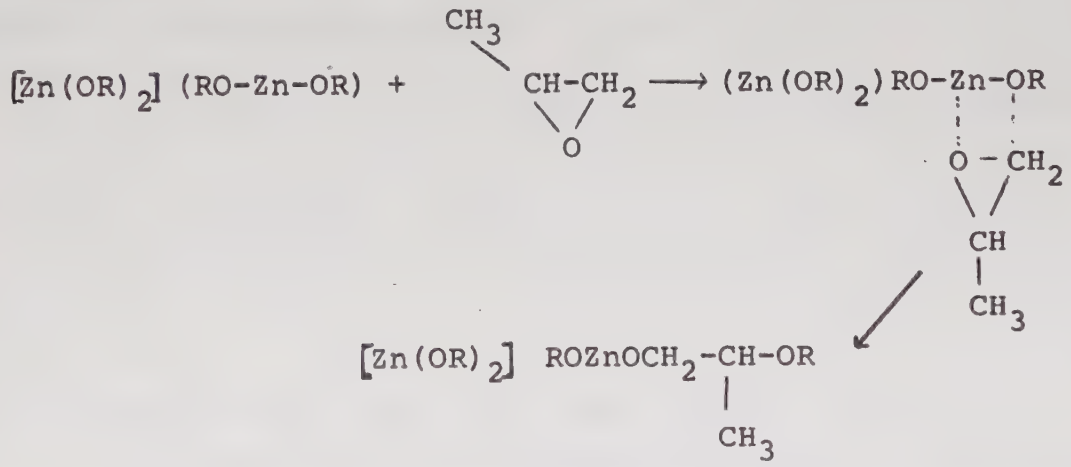
La pureté optique du monomère résiduel sera un reflet direct du choix préférentiel d'un des énantiomères par un amorceur chiral durant la polymérisation. La pureté optique est égale au rapport du pouvoir rotatoire du monomère recueilli sur celui du monomère optiquement pur. On définit aussi la pureté énantiomérique, égale au rapport de l'excès du nombre de molécules de l'un des énatiomères sur le nombre total de molécules des deux énantiomères. La pureté optique du monomère non consommé permet de connaître la stéréoélectivité d'un système de polymérisation.

I) POLYMERES OPTIQUEMENT ACTIFS DE L'OXYDE DE PROPYLENE

Les systèmes à base de diéthylzinc et d'alcool ont été parmi les plus employés comme agents d'amorçage dans la polymérisation stéréoélective du méthyloxiranne.

Des études poursuivies sur des systèmes à base d'alcools non chiraux ont permis à TSURUTA et coll.(85-86-87) de montrer qu'avec le méthanol, l'amorceur était constitué principalement de méthylate de zinc, $Zn(OMe)_2$ de structure amorphe. La polymérisation s'effectue principalement (95 %) par ouverture du cycle en β, c'est-à-dire entre l'oxygène et le groupe CH_2.

Le polymère formé étant partiellement stéréorégulier, le mécanisme de polymérisation de l'oxyde de propylène avec les systèmes $ZnEt_2$/ROH est supposé être un mécanisme du type "anionique coordiné" (89); c'est-à-dire qu'il y aurait coordination préalable du monomère par le doublet libre de l'atome d'oxygène sur l'atome métallique, puis attaque en β suivant un processus nucléophile.



Lorsqu'on polymérise un monomère optiquement actif possédant une certaine répartition énantiomérique R/S par le système $ZnEt_2$/MeOH, on peut considérer qu'on a affaire à une copolymérisation d'énantiomères R et S d'oxyde de propylène. TSURUTA (75) et coll. ont observé que l'activité optique du monomère n'ayant pas réagi était la même que celle du monomère initial et en ont conclu à la présence de deux types de sites énantiomorphes présents dans l'amorceur : les uns de type R polymérisant préférentiellement l'énantiomère R, les autres de type S choisissant préférentiellement l'énantiomère S. Entre ces deux types, il existe un éventail de sites ayant des préférences plus ou moins marquées pour l'un ou l'autre des énantiomères.

Lorsqu'on utilise pour préparer l'amorceur un alcool optiquement actif tel que le (+) bornéol, on obtient dans la polymérisation de l'oxyde de propylène racémique un polymère optiquement actif dont la fraction cristalline (90) est aussi optiquement active (87).

Le monomère n'ayant pas réagi (91) est lévogyre, ce qui montre qu'il y a une incorporation préférentielle de l'énantiomère R(+) dans la chaîne polymère. En comparant avec le système $ZnEt_2/CH_3OH$, on remarque que dans le système $ZnEt_2$/(+) bornéol il existe un déséquilibre entre les sites de tendance R et de tendance S avec une prédominance des sites de nature R.

INOUE et coll. (92) ont effectué des essais avec plusieurs alcools optiquement actifs pour la polymérisation stéréoélective de l'oxyde de propylène racémique. Seuls des alcools de structure rigide permettent d'obtenir une stéréoélection.

Jusqu'à présent, aucune corrélation simple n'a pu être trouvée entre la configuration de l'énantiomère choisi et celle du carbone asymétrique porteur de la fonction hydroxyle de l'alcool.

FURAKAWA, en utilisant le système complexe ($FeCl_3$-oxyde de propylène/H_2O/d-bornyléthyléther)(93) a pu mettre en évidence une adsorption préférentielle du monomère R qui précéderait l'étape d'ouverture du cycle.

La stéréoélection serait ainsi essentiellement controlée par les différences d'adsorption. L'activité optique α du monomère résiduel a pu être reliée au taux de conversion en polymère x par la relation

$$\alpha = -\alpha_o \frac{r - 1}{r + 1} \log (1 - x)$$

où α_o est l'activité optique du monomère pur préférentiellement choisi et r la "sélectivité" de l'amorceur qui est égale à

$$r = \frac{k_R K_R}{k_S K_S} ;$$

K_R et K_S étant les constantes d'adsorption, k_R et k_S les constantes de propagation pour les énantiomères R et S.

La sélectivité (r) varie selon la composition énantiomérique de l'amorceur.

FURUKAWA et coll.(94) ont, semble-t-il, prouvé que dans la stéréoélection il n'y avait pas de mécanisme de contrôle par fin de chaîne croissante, en effectuant la copolymérisation de l'oxyde de propylène et de l'oxyde d'éthylène à l'aide du système stéréoélectif Et_2Zn/d-bornéol. L'élection préférentielle de l'énantiomère R(+) oxyde de propylène n'est presque pas modifiée par le comonomère oxyde d'éthylène qui introduit des motifs achiraux terminaux. Il est donc probable que la stéréoélection résulte plutôt d'un mécanisme contrôlé par les sites de l'amorceur.

COULON (95) a utilisé le système $ZnEt_2$/R(-)DMBD (diéthylzinc/R(-) diméthyl-3,3 butanediol-1,2) pour polymériser l'oxyde de propylène racémique en masse. Il a montré que le taux de stéréo élection r est constant durant toute la polymérisation (r = 1,8) et que l'activité de l'amorceur ne semble pas varier au cours de la réaction. L'énantiomère préférentiellement incorporé dans la chaîne de polymère est le R(+).

Les polymères obtenus à partir de différents amorceurs stéréospécifiques ont été fractionnés en une partie amorphe et une partie cristalline par solubilisation dans l'acétone.

L'étude des polymères a été faite par analyse thermique différentielle. La partie cristalline possède un point de fusion élevé (70-73°C) et sa structure identifiée par RMN de ^{13}C (96) est isotactique. La partie soluble dans l'acétone est hétérotactique et présente en RMN du ^{13}C une stéréosensibilité aux triades du carbone tertiaire et une stéréosensibilité aux diades du carbone méthylénique. Une étude des polymères deutériés en RMN du proton à 300 MHz a également été poursuivie au laboratoire (95).

L'influence de la température sur les conditions de polymérisation a été étudiée. Entre 80° et -8°C, le taux de stéréoéléction r, aux variations expérimentales près, ne change pas et a toujours une valeur voisine de 1,8.

Le mécanisme envisagé fait intervenir deux types de sites : les uns stéréospécifiques qui donnent un polymère isotactique par homopolymérisation de chacun des énantiomères (fraction cristalline), les autres non stéréospécifiques conduisant à un polymère amorphe par copolymérisation des deux énantiomères.

Lorsque l'oxyde de propylène est enrichi en énantiomère R(+), les points expérimentaux peuvent se placer sur la courbe théorique correspondant à r = 1,3. Globalement, le système a donc vu sa stéréoélectivité décroître bien qu'on ait ajouté l'énantiomère, qui logiquement devrait s'insérer le plus facilement durant la réaction. Mais le phénomène est complexe puisque le pourcentage de fraction cristalline augmente nettement (facteur 3 environ).

A partir de l'activité optique des différentes fractions de polymères, COULON a pu définir des stéréoélectivités pour chacun des types de sites. Il a trouvé dans le cas des polymérisations avec un monomère racémique, $r_{sp} = 2,6$ et $r_{nsp} = 1,6$ (sp = site spécifique, nsp = site non spécifique).

Dans le cas de la polymérisation avec un monomère enrichi en énantiomère R, les stéréoélectivités deviennent $r_{sp} = 0,6$ et $r_{nsp} = 1,6$.

Tout se passe comme s'il existait une concentration locale apparente d'un monomère enrichi en énantiomère R différente de celle réelle introduite. L'existence d'un "environnement" préférentiel est envisagé pour les sites, qui le conserverait durant toute la polymérisation. Un autre "entourage", moins riche en énantiomère R que le monomère introduit, peut être imaginé pour la polymérisation sur les sites amorphes.

En ce qui concerne la polymérisation de l'oxyde de propylène enrichi en énantiomère S, il n'y a pas de corrélation entre le taux de stéréoélection r déduit de la composition du monomère résiduel et celui déduit de celle du polymère brut. C'est toujours l'énantiomère R qui est favorisé dans la polymérisation, malgré la présence en excès de l'énantiomère opposé.

II) POLYMERISATION STEREOELECTIVE DES THIIRANNES

Les premières polymérisations stéréoélectives du sulfure de propylène (97-98) ont été opérées à l'aide des amorceurs $ZnEt_2/R^*OH$ (d-bornéol et l-menthol) et Et_2Zn/L leucine. Avec les systèmes $ZnEt_2$/d-bornéol et $ZnEt_2$/L leucine, il y a polymérisation préférentielle de l'énantiomère S, tandis qu'avec le système $ZnEt_2$/l-menthol, c'est l'autre énantiomère qui est incorporé préférentiellement.

Poursuivant son étude, SPASSKY (56) a montré que les produits résultant de la réaction entre le diéthylzinc et les diols-1,2 optiquement actifs constituaient d'excellents amorceurs de la polymérisation du sulfure de propylène, donnant une stéréoélection nettement plus élevée que celle observée avec les systèmes diéthylzinc-alcool optiquement actifs. Les meilleurs résultats furent observés avec le R(-) diméthyl-3,3 butane diol-1,2 pour un rapport 1/1. Dans ce cas, le taux de stéréoélection r a été trouvé voisin de 2,4 (99), alors qu'avec le terbutylthiiranne le phénomène de stéréoélection (100) est plus important.

DEFFIEUX (101) a distingué deux types de polymérisation stéréoélectives : une polymérisation "homostérique" pour laquelle la disposition relative des groupements analogues autour du carbone asymétrique sera la même pour l'énantiomère préférentiellement choisi et pour l'agent chiral utilisé dans la préparation de l'amorceur. Elle sera "antistérique" lorsque la disposition des groupements sera différente.

Pour un couple donné, dérivé organométallique-alcool chiral, le choix de l'un ou l'autre des énantiomères dépend de la composition relative de l'amorceur en fonction alcoyl-alcoolates et dialcoolates.

SEPULCHRE (99) a étudié l'acroissement de la stéréoélection en polymérisant un mélange d'énantiomères riche en S(-) sulfure de propylène par le système Et_2Zn/R(-)DMBD, qui choisit préférentiellement l'énantiomère R. Dans ce cas, c'est toujours l'énantiomère R qui est élu préférentiellement; et on note une forte augmentation du taux de stéréoélection puisque r devient voisin de 7.

La polymérisation partielle d'un monomère optiquement actif (-28°15) par un système d'amorçage racémique $Et_2Zn/(\pm$DMBD) conduit à isoler un monomère non consommé de même activité optique que celui de départ. L'amorceur semble se comporter comme un système achiral possèdant des centres actifs préexistants.

Cependant la prépolymérisation par le système $ZnEt_2$/R(-)DMBD d'une faible quantité de sulfure de propylène ayant une activité optique $\alpha_D^{25} = -50°5(liq.dm)$ suivie d'une polymérisation partielle par le monomère racémique, conduit à un taux de stéréoélection r égal à 4. Les centres actifs doivent se former par fixation sur l'amorceur d'une ou plusieurs molécules de monomère.

DEFFIEUX (101) a montré que la stéréoélection n'était pas due à un effet de fin de chaîne en copolymérisant le sulfure de propylène avec du sulfure d'éthylène. L'activité optique du monomère recupéré n'a pratiquement pas été modifiée.

L'activité optique du polymère formé est plus elevée lorsque l'amorceur est du type anionique que lorsqu'il est de type cationique. En effet, dans la polymérisation anionique il y a attaque nucléophile régulière du carbone le moins substitué, tandis que dans la polymérisation cationique, l'attaque électrophile du carbone le moins substitué s'accompagne également d'une attaque du carbone asymétrique.

L'étude de la dispersion optique rotatoire et du dichroïsme circulaire des poly S(-) sulfures de propylène montre qu'il existe deux effets Cotton à 235 et 185 nm (102 - 103).

III) RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'étude de la polymérisation du sulfure de propylène en phase homogène avait été conduite en utilisant des agents d'amorçage achiraux et du sulfure de propylène racémique. L'apparition de stéréorégularité dans la chaîne macromoléculaire, dans certaines conditions expérimentales, ne s'accompagnait jamais de l'incorporation préférentielle de l'un des énantiomères dans la chaîne croissante, lors de la polymérisation avec du sulfure de propylène racémique.

On doit donc supposer qu'il y a dans le milieu réactionnel deux types de sites actifs, en quantités équivalentes, capables de choisir l'énantiomère R ou S. Il était donc intéressant d'introduire dans le système de polymérisation une asymétrie pour y rechercher la "driving force" de cette polymérisation stéréospécifique.

Pour cela nous avons préparé du sulfure de propylène optiquement actif : l'énantiomère lévogyre de configuration absolue S. Son activité optique est égale à $\alpha_D^{25} = -46°5_5$ (liq.dm) ou $[\alpha_o]_D^{25} = -49,1$ (liq.), alors que l'activité optique du sulfure optiquement le plus pur serait égale à $[\alpha_o]_D^{25} = -53,7$ (liq.) (96-101)

Nous avons polymérisé sur sodium ce monomère lévogyre pour mesurer l'activité optique du polymère correspondant $[\alpha]_D^{25} = -165$ dans le benzène (liq.).

Le point de fusion de ce produit très isotactique principalement poly S n'est pas plus élevé que dans le cas d'un polysulfure isotactique préparé à partir d'un monomère racémique R et S. La température de transition vitreuse, elle non plus, n'est pas modifiée.

Le monomère optiquement actif a été utilisé dans tous les cas en préparant des solutions de semences dans le toluène à la température ordinaire à partir de l'allylthiolate de cadmium. La polymérisation est poursuivie avec du monomère racémique à basse température jusqu'au rendement désiré; le monomère non consommé est alors recupéré.

III - 1) COMPARAISON ENTRE STEREOELECTION ET TACTICITE

Nous nous sommes placé dans des conditions expérimentales conduisant à l'obtention de polymères de tacticités différentes.

D'après le Tableau XIX, on peut remarquer que la tacticité évolue dans le même sens que la stéréoélection. On constate que les polymères préparés en solution à la température ambiante ne sont pas stéréoréguliers et le monomère résiduel ne présente aucune activité optique.

Dans tous les cas où l'on observe la stéréoélection, le monomère résiduel a une configuration absolue opposée à celle qui a servi à préparer les semences.

Nous pouvons donc dire que nous sommes ici en présence d'une stéréoélection "homostérique", c'est-à-dire que l'énantiomère qui s'incorpore préférentiellement est identique en configuration absolue à celui qui a servi à créer l'asymétrie.

TABLEAU XIX

Polymérisation stéréoélective. Comparaison entre l'activité optique du monomère résiduel et la tacticité du polymère.

	$(C).10^3$ mole.l^{-1}	(M) mole.l^{-1}	$[\alpha]_D^{25}$ (liq.) monomère résiduel	σ	Rendement de polymérisation en %
E_0	2,8	2,7	+ 0,00	0,50	52
E_1	3,0	2,0	+ 0,16	0,57	48
E_2	2,5	5,5	+ 0,60	0,75	25
E_3	10,0	12,5	+ 1,90	1,00	32

E_0 polymérisation à la température ordinaire dans le toluène
E_1 E_2 polymérisation à 0° en solution dans le toluène
E_3 polymérisation à 0° en l'absence de solvant

III - 2) HYPOTHESES SUR LES SITES STEREOELECTIFS

L'expérience montre donc que l'introduction dans le milieu réactionnel d'une espèce chirale, dans les conditions où la polymérisation est stéréosélective, introduit une dissymétrie dans l'incorporation des deux énantiomères.

Il était donc nécessaire de rechercher à quel niveau s'opère le choix et à quel moment est créé le site stéréoélectif : est-ce lorsqu'on effectue l'amorçage ? est-ce un effet de fin de chaîne ? Pour cerner le problème, nous avons effectué une série d'expériences en modifiant l'activité optique du monomère utilisé pour préparer les semences ou en construisant diverses séquences de semences. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau XX.

TABLEAU XX

Polymérisation stéréoélective : étude en fonction de la préparation des semences.

Expérience	Séquences de semences	Monomère	$[\alpha]_D^{25}$ liq. Monomère résiduel	Rendement % en polymère
E_2	|∿∿∿|	(±) SP	0,60	25
E_{20}	|——|∿∿∿|	(±) SP	0,63	24
E_{200}	|∿∿∿|——|	(±) SP	0,16	25
E'_{200}	|∿∿∿|——|	(±) SP	0,18	24
E_{201}	|——|∿∿∿|——|	(±) SP	0,12	25
E_{2000}	|∿∿∿|	(±) SP +SE	0,50	28
E'_{2000}	|∿∿∿|	(±) SP et +SE	1,38	57
E_5	(±) SP et (-) poly SP	(±) SP	0,00	32
E'_5		(±) SP et (-) poly SP	0,00	28

\|——\| Semences préparées avec du sulfure de propylène racémique à la température ordinaire

\|∿∿∿\| semences préparées avec du sulfure de propylène lévogyre $[\alpha]_D^{25} = -49,1$ liq. à la température ordinaire

$\overline{DP}_n$ de chaque séquence ≃ 110

temp. polymérisation 0°C

$\overline{DP}_n$ des polymères ≃ 600

(C) = $2,5.10^{-3}$ M.

(M) = 5,5 M.

$\frac{((\pm)SP)}{(SE)} = 5,5$ dans expériences E_{2000} et E'_{2000}

E'_5 polymérisation en masse

E_{20} correspond à une manipulation où nous avons d'abord amorcé avec du monomère racémique, puis ajouté une séquence de sulfure de propylène optiquement actif avant de poursuivre la polymérisation; il n'y a pas de variation notable de l'activité optique par rapport à E_2.

E_{200} et E_{201} correspondent à des manipulations où l'on termine les semences par une séquence racémique; l'activité optique du monomère résiduel ne devient pas égale à zéro.

Il en est de même, si l'on effectue sur des semences optiquement actives une copolymérisation sulfure de propylène - sulfure d'éthylène (E_{2000}) $\frac{(SP)}{(SE)} = 5,5$, ce qui semble exclure une stéréoélection due à un effet de fin de chaîne.

Par contre, si à des semences racémiques on ajoute du polysulfure optiquement actif désactivé (0,1 g) avant de poursuivre la polymérisation avec du monomère racémique, il n'y a pas de stéréoélection (E_5).

Afin de compléter les informations sur le phénomène de stéréoélection, nous avons effectué une deuxième série d'expériences avec du sulfure de propylène optiquement actif fourni par l'équipe N. SPASSKY $[\alpha_D^{25}] = -29,2$ (liq.)

Toutes ces polymérisations ont été réalisées en masse à 0°C (Eg exceptée) pour avoir des activités optiques plus fortes.

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau XXI
(voir page suivante).

TABLEAU XXI

Polymérisation stéréoélective : informations complémentaires en fonction du rendement de polymérisation, du traitement des semences et de leurs longueurs, de la température de polymérisation

Expérience	Semences	Monomère	$[\alpha]_D^{25}$ (liq) monomère résiduel	Rendement en polymère %
E_7	|〰〰|	(±) SP	+0,49	39,5
E_7	|〰〰|	(±) SP	+0,75	57
E_{11}	|〰〰|	(±) SP	+1,12	72
E_8	|〰〰|〰〰〰|	(±) SP	+0,92	55
E_9	|〰〰|	(±) SP	+1,19	28
E_{10}	(-) SP	(±) SP	0,00	55

$\overline{DP}_n$ semences 110

$\overline{DP}_n$ polymères 2000 pour rdt 55 %

(C) = 3.10^{-3} M. (M) = 12,8 M.

θ pol. = 0°C sauf pour E_9 θ_{pol} = -20°C

$[\alpha]_D^{25}$ = -29,2 (liq.)

Semences de E_8 préparées de la façon suivante : une première addition de monomère optiquement actif et après une semaine, addition d'une deuxième quantité de monomère optiquement actif, double de la précédente $\overline{DP}_n$ global 330 .

E_6 a servi d'expérience de référence. E_7 a été réalisée en parallèle avec E_6. La différence réside dans le fait que les semences préparées pour E_7 ont été chauffées pendant cinq heures à 50°C sous vide dynamique. Pour un même temps de polymérisation, on remarque que le rendement de E_7 a diminué par rapport à E_6 ce qui indique une destruction de centres actifs ($\overline{M}_n$ théorique 126.000, $\overline{M}_n$ observé 150000). Cependant l'activité optique n'a pas totalement disparu et, en fait, correspond bien au rendement.

Pour E_8 nous avons préparé une première séquence de semences optiquement actives. Nous avons ajouté ensuite une quantité de monomère lévogyre double de la précédente; le degré de polymérisation en nombre des semences est alors trois fois plus élevé que dans les autres expériences. Dans ces conditions, nous remarquons une augmentation sensible de la stéréoélection.

E_{10} a été effectuée en distillant sur le catalyseur (allylthiolate de cadmium) dans le toluène, du sulfure de propylène optiquement actif. Dès la dissolution complète de l'agent d'amorçage, nous avons évaporé à sec la solution et ajouté du monomère racémique. La polymérisation a été poursuivie à 0°C jusqu'à un rendement de 55 %. On constate que le monomère résiduel non consommé ne présente aucune activité optique, ce qui semble confirmer que les espèces stéréoélectives ne sont pas dues uniquement à une complexation du monomère sur le métal et que la longueur de la chaîne de semences optiquement actives intervient.

Enfin E_9 a été effectuée à -20°C pour confirmer l'effet de la température sur la stéréoélection.

III - 3) INFLUENCE DU SOLVANT SUR LA STEREOELECTION

Il était intéressant de savoir si la stéréoélection est supprimée quand on effectue la polymérisation en présence de solvant polaire tel que le tétrahydrothiophène. En effet, on a montré que dans ce solvant il y avait encore stéréosélection à basse température.

Devant travailler sur de faibles quantités de produits et n'étant pas sûr de pouvoir fractionner solvant et monomère récupérés, nous avons polymérisé à -20°C. En effet, nous avons vu que la stéréoélection varie avec la température s'il y a stéréoélection à -20°C, l'activité optique du monomère résiduel est plus importante qu'à 0°C et le pouvoir rotatoire de la solution monomère-solvant qui sera, bien entendu, beaucoup plus faible que celui du monomère pur, pourra cependant être mesuré par polarimétrie.

TABLEAU XXII

Polymérisation stéréoélective dans le tétrahydrothiophène

	Solvant	(M) mole/l	(C) mole/l	α_D^{25} solution récupérée (liq.dm)	rdt %	θ pol.
E_{12}	THT	5,4	$2,6.10^{-3}$	+ 0,53°	51	-20°C

Composition en moles de la solution récupérée : 1/3 SP-2/3 THT

$[\alpha]_D^{25}$ (liq.) monomère utilisé pour préparer les semences -29,2.

$\overline{DP}_n$ semences ∿ 110

Pour connaître l'ordre de grandeur de l'activité optique du monomère récupéré, nous avons préparé avec du tétrahydrothiophène et du monomère des solutions de même composition que celle récupérée. Par analogie, nous pouvons conclure que l'activité optique du sulfure de propylène qui n'a pas réagi dans l'expérience E_{12} est voisine de 1°, ce qui montre que la présence du tétrahydrothiophène au cours de la polymérisation n'entraîne pas la destruction de tous les sites stéréoélectifs.

III - 4) INFLUENCE DE L'ACTIVITE OPTIQUE DU MONOMERE DE DEPART

TABLEAU XXIII

Influence de l'activité optique du monomère utilisé dans la préparation des semences sur la stéréosélection.

	$[\alpha]_D^{25}$ (liq.) monomère utilisé pour préparer semences	$[\alpha]_D^{25}$ (liq.) monomère récupéré	rendement % polymérisation
E_0	0,0	0,0	75
E_6	-29,2	+0,75	57
E_3	-49,1	+1,90	32

Polymérisation en masse à 0°C.

En tenant compte du fait que l'activité optique du monomère récupéré augmente avec le rendement de la polymérisation, on constate (Tableau XXIII) que le pouvoir rotatoire du sulfure de propylène résiduel dépend étroitement de la pureté optique de l'énantiomère utilisé pour préparer la séquence optiquement active.

IV) TECHNIQUES EXPERIMENTALES

IV - 1) PREPARATION DU SULFURE DE PROPYLENE S(-)

Nous avons utilisé la méthode inspirée de la préparation décrite par PRICE et OSGAN (74) pour obtenir l'oxyde de propylène optiquement actif dextrogyre qui sera ensuite facilement transformé en méthylthiranne lévogyre.

Dans un premier temps, on prépare l'acétol à partir de la chloracétone. Dans un tricol de trois litres, on introduit 315 g de formiate de potassium (3,75 moles) séché pendant trois heures à 80°C et 1,2 l de méthanol. Après dissolution, on ajoute environ trois moles de chloracétone (275 g) et le mélange est chauffé à reflux pendant douze heures.

Ensuite après filtration sur büchner, on élimine le méthanol avant de recueillir l'acétol par distillation sous pression réduite (Eb_{15}= 38 - 40°C) : 143 g (rdt 64,5 %).

$$CH_3COCH_2Cl + HCO_2K \longrightarrow CH_3COCH_2OCHO + KCl$$

$$CH_3COCH_2OCHO + CH_3OH \longrightarrow CH_3COCH_2OH + HCO_2CH_3$$

Dans des flacons de dix litres, on introduit une solution aqueuse de saccharose (1 kg dans 5 - 6 l) et 1 kg de levure de boulangerie en dispersion dans un litre d'eau.

Les solutions sont mélangées et vingt minutes après l'apparition de bulles on introduit l'acétal (méthode de LEVERRE et WALTI (104).

Après une semaine, on centrifuge la solution, l'eau est éliminée au rotavapor et les levures sont relarguées avec un mélange éthanol-éther. Le (-) propylène glycol est alors récupéré par distillation sous pression réduite (61°C sous 3 mm Hg). On obtient 63 g de produit dont le pouvoir rotatoire est égal à

$\alpha_D^{25} = -15,5°$ (liq.dm)

$$CH_3 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_2OH \xrightarrow[\text{boulanger}]{\text{levure de}} (-)\ CH_3 - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - CH_2OH$$

On fait ensuite barboter un courant d'acide bromhydrique sec dans le propanediol refroidi à 0°C et maintenu sans agitation jusqu'à l'obtention du poids théorique de bromhydrine.

La solution brunâtre est chauffée au bain-marie pendant une heure à 50°C puis versée dans un mélange de chloroforme (150 ml) et de glace (150 g). On rajoute 15 g de NaCl en agitant et après neutralisation avec de la potasse à 25 %, la solution est lavée au chloroforme puis séchée sur sulfate de sodium. Après filtration et élimination du chloroforme au rotavapor, la bromhydrine est distillée à 78° sur 60 mm/Hg.

On recueille 17 g de produit doué d'une activité optique: $\alpha_D^{25} = -2,75°$ (liq.dm). On introduit, goutte à goutte, la bromhydrine sur environ 20 g de potasse broyée, la température du ballon étant maintenue à 80°C. L'oxyde de propylène (+) est piégé à la sortie à -50°C (6 g). (α non mesuré, car le produit est en faible quantité) et n'est donc pas purifié.

Ce produit est alors transformé en sulfure de propylène lévogyre, par réaction avec une solution aqueuse de thiocyanate de potassium à la température ordinaire pendant 48 heures.

Le sulfure de propylène (7 g), après extraction, est enfermé sous vide et purifié. Le chromatogramme du monomère, après purification, est analogue à celui d'un monomère racémique préparé à partir du carbonate de propylène; il n'y a aucune impureté supplémentaire. L'activité optique $[\alpha]_D^{25}$ (liq.) est égale à -49,1. Le rendement de cette préparation est de 3 %.

IV - 2) PREPARATION DES SEMENCES

Dans deux à trois ml de toluène contenant l'agent d'amorçage, on introduit par distillation sur paroi froide 0,1 ml de sulfure de propylène optiquement actif que l'on laisse réagir pendant une semaine à la température ambiante. On évapore à sec la solution pour éviter qu'il ne reste du monomère optiquement actif dans le milieu et l'on introduit une nouvelle quantité de solvant. Si l'on veut rajouter une nouvelle séquence de semences, à chaque fois on répète l'opération qui consiste à éliminer toute trace de solvant ayant servi à une prépolymérisation. Pour recueillir le monomère résiduel, on le distille sur paroi froide en même temps que le solvant de polymérisation dans un ballon latéral.

Le mélange est distillé à la colonne à bande tournante et le sulfure est passé en chromatographie en phase gazeuse pour vérifier sa pureté.

Les mesures d'activité optique ont été effectuées avec des cellules de 1 dm dans un polarimètre Perkin-Elmer P 141.

CHAPITRE IV

ROLE DU METAL DANS LA REACTION DE POLYMERISATION STEREOSPECIFIQUE.

Nous avons montré dans les chapitres précédents la différence de comportement du zinc et du cadmium quant à la possibilité d'obtention de polymères stéréoréguliers. Ceci pourrait s'expliquer à partir des notions d'acides "dur et mou" en faisant intervenir une complexation préalable du monomère sur le métal.

De même, pour interpréter l'insertion privilégiée dans la chaîne croissante de l'un ou l'autre des énantiomères du sulfure de propylène quand on crée une asymétrie dans le système, il paraît raisonnable d'envisager une complexation préalable du monomère sur le métal.

Enfin, quel est le rôle des associations entre les extrémités des chaînes, les soufres de la chaîne et le métal dans la réaction de polymérisation stéréospécifique ?

Pour trouver des éléments de réponse, il était nécessaire de simplifier au maximum le système et d'utiliser des modèles peu compliqués pour mettre au point des techniques expérimentales qui pourraient être appliquées ultérieurement à la polymérisation elle-même.

C'est pourquoi nous avons choisi d'étudier, d'une part, la structure d'un agent d'amorçage directement soluble dans les solvants organiques, par RMN, et par cryoscopie, et, d'autre part, la complexation du diméthylcadmium par le sulfure de propylène en résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone 13.

I) STRUCTURE DE L'AGENT D'AMORCAGE

I - 1) SPECTRES RMN DE THIOLATES DE CADMIUM

Tous les spectres ont été enregistrés à 60°C. En effet, à la température ordinaire en proton comme en carbone 13, la résolution décroît considérablement et l'on n'observe que des massifs. Ceci doit être dû à la viscosité plus importante des solutions. Le fait de travailler à cette température ne nous a pas permis de tirer des conclusions intéressantes sur l'état du catalyseur dans les conditions de polymérisation (basse température). Les résultats sont indiqués dans le Tableau XXIV.

Si l'on compare les spectres des thiols étudiés par SOUSSELIER (34) à ceux des thiolates correspondants, on remarque en RMN ^{13}C un déplacement vers les champs faibles des carbones proches du cadmium.

Pour le composé II, les carbones du méthyle en 5 et du groupe méthylénique en 7 sont dédoublés. L'addition de l'hexaméthylphosphotriamide au composé I' n'entraîne aucune modification notable du spectre.

En RMN^1H, il y a analogie entre les déplacements chimiques des composés I et I'; les protons du groupe CH_2(7) et CH_3(8) sont dédoublés. L'addition d'éthylène diamine n'entraîne aucun déplacement des pics.

TABLEAU XXIV

RMN ^{13}C et ^{1}H de thiolates de cadmium (60°C)

	Composé	-CH$_3$ 1	-CH$_3$ 5	-CH$_2$- 8	-CH$_2$- 3	-CH$_2$- 6	-CH$_2$- 7
^{13}C	$CH_3^{8}-CH_2^{7}-S-CH_2^{3}-CH^{2}(CH_3^{1})-SH$ (I)	23,5		14,9	43,1		26,4
	$(CH_3-CH_2-S-CH_2-CH(CH_3)-S)_2Cd$ (I')	27,1		15,1	44,9		27,5
	I' + HMPT	27		15,3	45,1		27,4
	$CH_3^{8}-CH_2^{7}-S-CH_2^{6}-CH(CH_3^{5})-S-CH_2^{3}-CH(CH_3^{1})-SH$ (II)	23,7	20,5	14,8	39,8	42,2	26,8
	$(CH_3-CH_2-S-CH_2-CH(CH_3)-S-CH_2-CH(CH_3))_2Cd$ (II')	26,9	20,7 20,8	15,0	39,9	43,5	27,12 27,17
^{1}H	I	1,34 1,45		1,12 1,25 1,37	2,67 2,77		2,38 2,51 2,64 2,77
	I'	1,76 1,82		1,19 1,26 1,34 (dédoublé)	2,82 2,86		2,43 2,48 2,54 2,57
	I' + EDA				aucun changement		

Solvant : benzène

Déplacement exprimés en 10^{-6} par rapport au TMS

Concentration en agent d'amorçage : $2,10^{-1}$ M

Concentrations en EDA et HMPT ajoutés 2.10^{-1}M

La résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone 13, ne nous a pas fourni beaucoup de renseignements sur l'état d'association de l'agent d'amorçage. Cependant, l'utilisation d'une sonde adaptée pour la RMN du cadmium 113 permettrait sans doute d'obtenir plus d'informations. En effet, cette technique est déjà utilisée pour l'étude des interactions cadmium-acides aminés et des complexes inorganiques de ce métal (105 à 109).

I - 2) CRYOSCOPIE

L'insolubilité d'un grand nombre de thiolates de zinc et de cadmium dans les solvants organiques laisse à penser qu'ils se trouvent sous forme polymérique.

C'est le cas, en particulier, des thiolates aliphatiques; lorsqu'on augmente la taille du groupement terminal, ou si l'on substitue des hydrogènes de la chaîne par des groupes méthyle, les thiolates deviennent directement solubles dans les solvants organiques.

Ainsi le thia-3 pentane thiolate de cadmium (I) est insoluble alors que le thia-3 heptanethiolate de cadmium (II) est soluble dans les solvants polaires ou non, de même que le méthyl-1 thia-3 pentanethiolate de cadmium (III).

Par analyse thermique différentielle, nous avons montré que le composé II $(C_4H_9SC_2H_4S)_2Cd$ présente une zone de ramollissement entre 40 et 80°C significative de la présence d'associations intermoléculaires.

2 - 1) Principe de la mesure

Depuis que RAOULT(110-111)a suggéré que les propriétés cryoscopiques anormales des solutions d'alcool dans le benzène étaient dues à l'autoassociation du soluté, la cryoscopie a souvent été utilisée pour l'étude physicochimique des solutions associées.

L'abaissement cryoscopique d'une solution peut être mesuré en utilisant deux méthodes connues sous le nom de cryométrie statique et de cryométrie cinétique (112).

La méthode statique consiste à mettre en présence, dans un récipient isolé, une phase solide (solvant pur) et une phase liquide (solvant + soluté); la température du système et la concentration de la phase liquide sont mesurées lorsque l'équilibre thermique est atteint.

La méthode cinétique consiste à étudier en fonction du temps l'évolution de la température d'une solution de concentration connue, soit pendant le refroidissement (cristallisation commençante), soit pendant le réchauffement (fusion finissante).

Nous avons utilisé la méthode cinétique. Par cette méthode, il est impossible de travailler aux mêmes concentrations en agent d'amorçage que celles utilisées pour la polymérisation, car la variation de la température de congélation est trop faible pour être mesurée; l'imprécision sur la mesure serait trop importante.

2 - 2) Résultats

Nous avons effectué les mesures dans le benzène sur le méthyl-1 thia-3 pentanethiolate de cadmium. On observe une association relativement importante de l'agent d'amorçage aux concentrations étudiées.

Les résultats rassemblés dans le Tableau XXV, montrent que cet agent d'amorçage est fortement associé. Cet état d'association ne varie pratiquement pas en fonction de la concentration dans le domaine étudié. Il est raisonnable de penser que ces associations interviennent dans le mécanisme réactionnel de polymérisation stéréospécifique.

TABLEAU XXV

Etude cryoscopique du méthyl-1 thia-3 pentanethiolate de cadmium

Expérience	(C) mole/l	$\Delta\theta$°C	M	Degré d'association
M_1	$1,56.10^{-2}$	20.10^{-3}	1722	4,5
M_2	$4,73.10^{-2}$	77.10^{-3}	1610	4,2
M_3	$11,0.10^{-2}$	134.10^{-3}	1785	$4,6_5$
M_4	32.10^{-2}	384.10^{-3}	1743	$4,5_5$

2 - 3) Technique expérimentale

Pour descendre jusqu'à des concentrations de l'ordre de 10^{-2} mole par litre, nous avons utilisé l'appareil représenté sur la figure 24. La manipulation est effectuée sous vide poussé afin d'éliminer toute trace d'eau lors des refroidissements. L'appareil est degazé largement, puis scellé. On fait distiller le solvant dans la cellule de mesure (environ 40 ml). L'agitation du milieu est réalisée par un barreau aimanté enrobé de verre et entraîné par un aimant rotatif à l'extérieur.

Pour qu'il y ait un grand volant thermique et que la baisse de température soit lente, l'enceinte externe est mise sous vide de la trompe à eau. L'appareil est immergé dans un vase à double enceinte contenant du méthanol, le refroidissement s'opérant par circulation d'alcool, refroidi dans un cryostat. Les mesures de température sont effectuées au moyen d'une sonde thermosensible, reliée à un pont de Mueller (LUDO et NORTHROP) précis au millième de degré.

Sur une tubulure latérale, nous avons soudé des tubes munis de joints fragiles contenant des quantités connues de thiolate de cadmium pour mesurer la variation de la température de congélation à différentes concentrations.

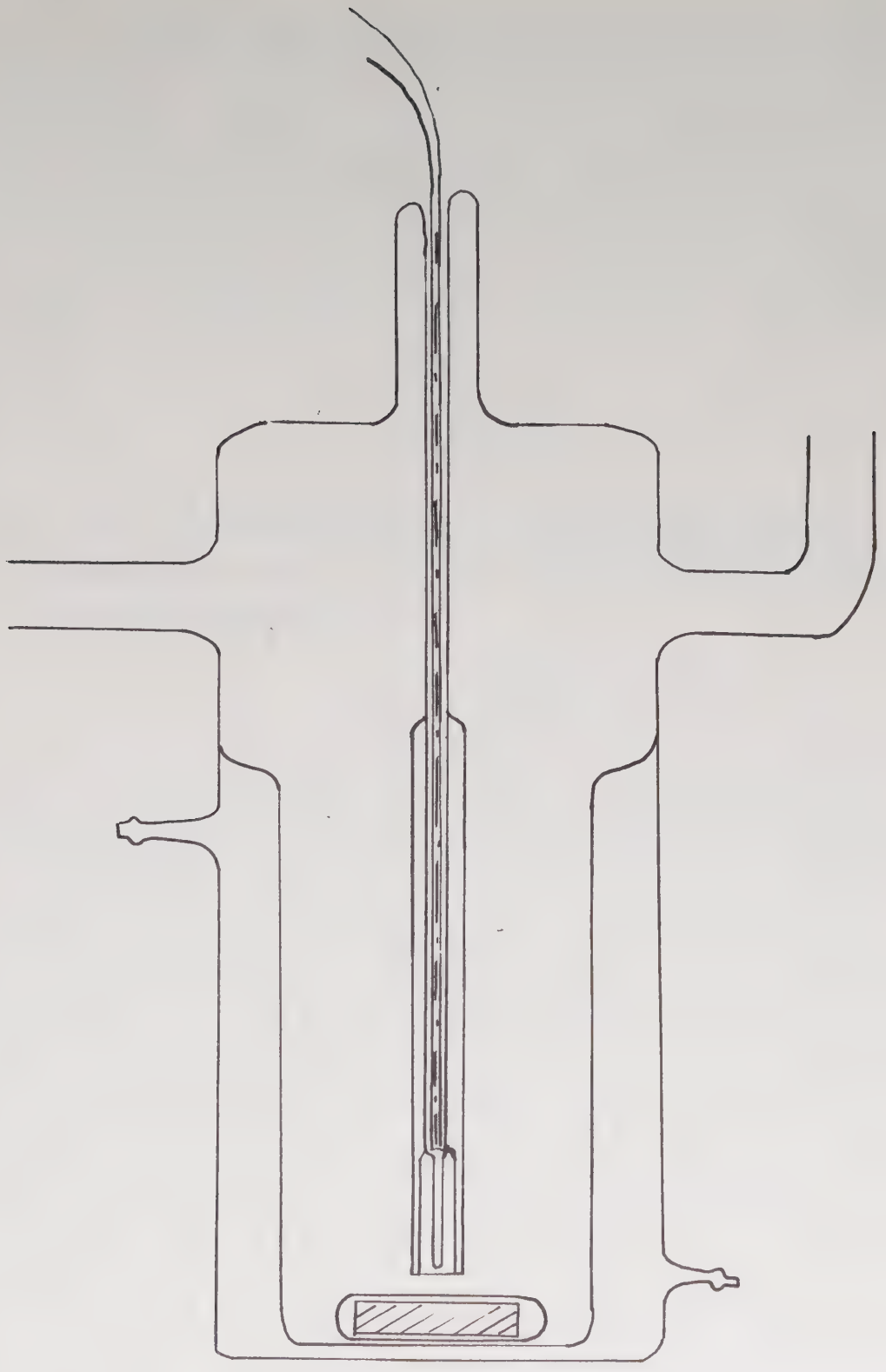


Fig. 24 : Appareil pour cryoscopie sous vide.

Pour chaque expérience, on casse le joint fragile correspondant à l'un des tubes, on fait distiller du solvant pour solubiliser le produit avant de verser la solution dans la cellule. Cette opération est répétée plusieurs fois et la tubulure est rincée avec du solvant par distillation sur paroi froide.

La masse moléculaire du soluté se déduit de la relation

$$M = K \frac{\Delta t}{C}$$

où Δt est l'abaissement en degré de la température de congélation, C la masse en gramme du corps dissout dans 1000 g de solvant, et K la constante cryoscopique.

$$K = \frac{RT^2}{1000\ F}$$

R est la constante des gaz parfaits (2 cal par degré KELVIN et par mole); T : la température absolue de fusion du solvant, et F : sa chaleur de fusion, en cal/g. Pour le benzène, K = 5,07.

II) COMPLEXATION DU DIMETHYLCADMIUM PAR LE SULFURE DE PROPYLENE

II - 1) RESULTATS EXPERIMENTAUX

Afin de déterminer le type de complexation et la constante correspondante, nous avons effectué une série de manipulations en RMN ^{13}C et ^{1}H à diverses températures en faisant varier les concentrations relatives de diméthylcadmium et de sulfure de propylène. Diverses solutions ont été étudiées pour des valeurs de fractions molaires comprises entre 0 et 1.

Si l'on appelle x la fraction molaire de l'accepteur (le diméthylcadmium) et donc 1 - x , celle du donneur (le sulfure de propylène) :

$$x = \frac{(CH_3)_2\ Cd}{[(CH_3)_2\ Cd] + [SP]}$$

Les spectres de RMN ont été dépouillés en prenant comme référence dans tous les cas le pic correspondant aux carbones ou aux protons du cyclohexane (RMN ^{13}C et ^{1}H) (figures 25-26). Nous appelons δ_o^i les déplacements chimiques de l'agent complexant et du composé organométallique pur par rapport au pic du cyclohexane de référence et ces déplacements chimiques sont pris comme origine. Pour chaque expérience, on peut donc déterminer des variations de déplacements chimiques $\Delta\delta = \delta^i - \delta_o^i$. Pour le sulfure de propylène (SP), les atomes de carbone et les groupes de protons dont dénommés de la façon suivante :

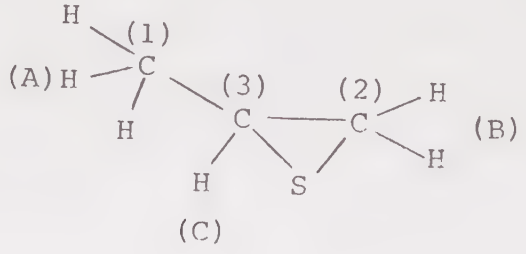


Fig. 25 : Spectre RMN ^{13}C du mélange $(CH_3)_2 Cd$ – SP $x = 0,28_5$.

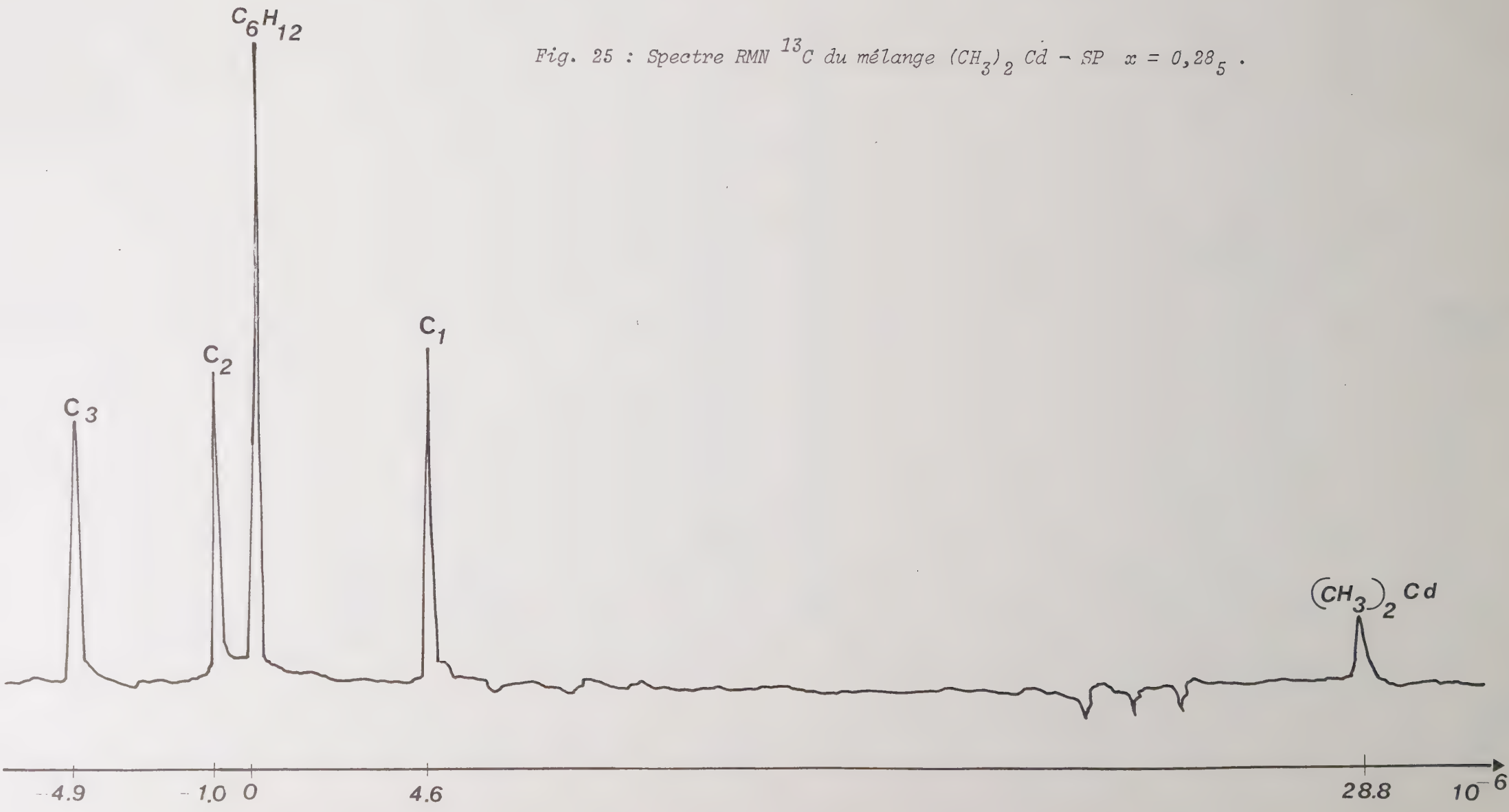
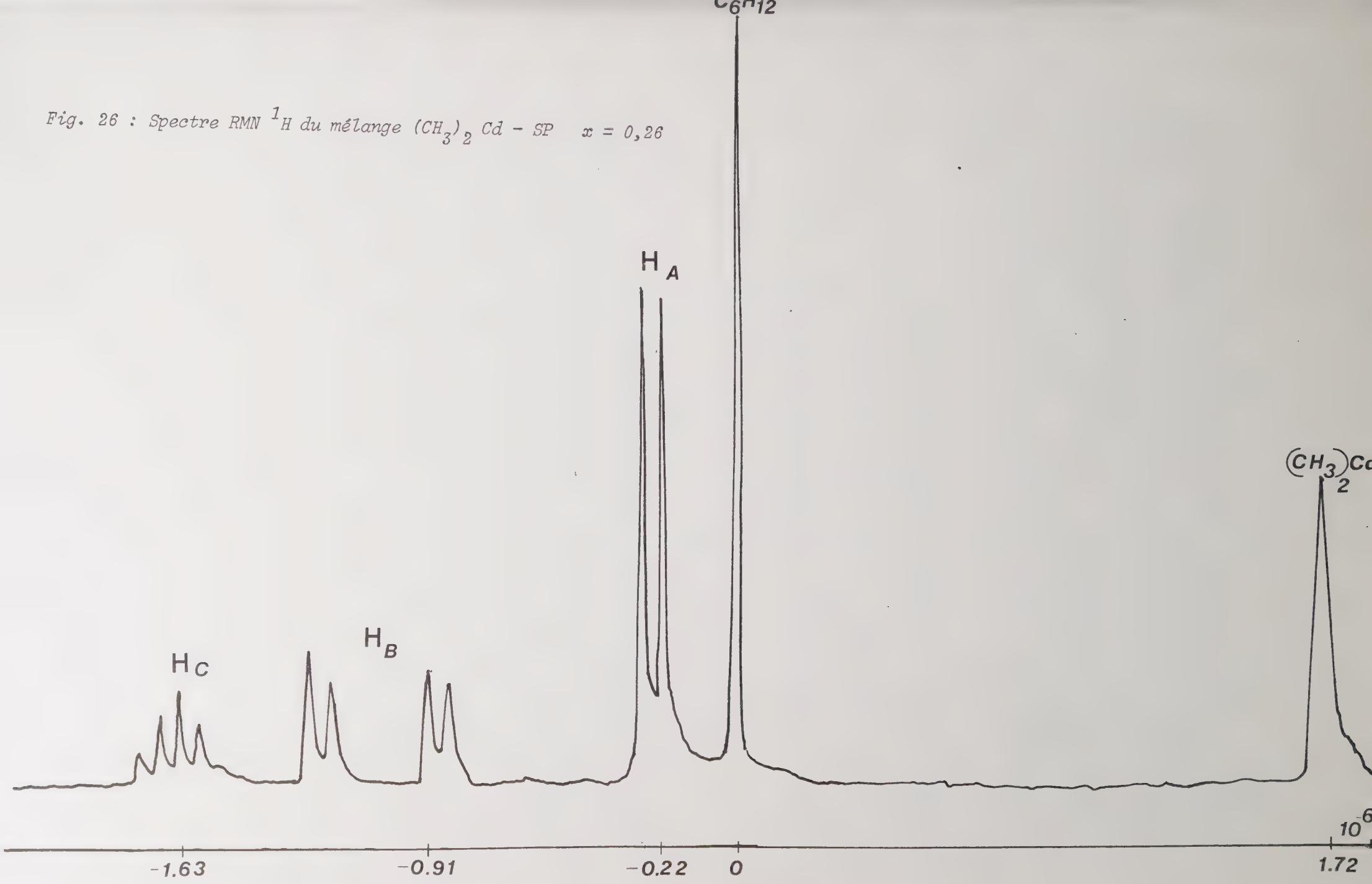


Fig. 26 : Spectre RMN ^1H du mélange $(CH_3)_2$ Cd - SP $x = 0,26$



Le spectre de RMN ^{1}H du sulfure de propylène a été étudié en détail par J.H. MUSHER (113). L'attribution des pics du spectre de RMN ^{13}C de ce produit a été faite par S. BOILEAU en utilisant la technique de demidécouplage. Le sulfure de propylène (0,2 ml) était en solution dans 2 ml de CCl_4 et 0,25 ml de C_6D_6. On observe trois pics dont les déplacements chimiques en 10^{-6} par rapport au T.M.S. sont 21,77 pour le carbone du méthyle, 26,33 pour le carbone méthylénique et 29,36 pour le carbone tertiaire.

Pour le diméthylcadmium, par RMN du ^{13}C, nous avons trouvé des constantes de couplage ^{13}C - ^{111}Cd 512 et 536 Hz, analogues à celles publiées par Roberts (114) : 512 et 537,5 Hz.

Les résultats à la température ordinaire sont rassemblés dans les tableaux XXVII et XXVIII.

De ces deux Tableaux, il resssort que lorsqu'on fait varier les proportions relatives des deux composés, tous les carbones et protons des deux composés sont affectés par le changement. Pour le diméthylcadmium, les déplacements chimiques sont importants, alors que pour le sulfure de propylène, les effets sont amoindris pour les atomes éloignés du soufre.

Le Tableau suivant contient les déplacements relatifs des pics en RMN ^{13}C à diverses températures. On remarque un déplasement des pics quand on abaisse la température, donc un changement dans la complexation entre le sulfure de propylène et le diméthylcadmium.

TABLEAU XXVI

Spectres de RMN ^{13}C du couple SP-Me_2 Cd à 20°C (a)

Tube	x	$\Delta\delta_{Me_2Cd}$	$\Delta\delta_{SP_1}$	$\Delta\delta_{SP_2}$	$\Delta\delta_{SP_3}$
0	0		δ_o=+4,92	δ_o=+0,34	δ_o=-2,91(b)
1	0,12	5,78	-0,16	-0,66	-0,86
2	0,26	4,27	-0,31	-1,32	-1,82
3	$0,28_5$	3,80	-0,33	-1,54	-2,23
4	0,34	3,40	-0,41	-1,64	-2,36
5	0,40	2,87	-0,48	-1,86	-2,70
6	0,56	1,90	-0,65	-2,36	-3,47
7	0,66	1,24	$-0,69_5$	-2,60	-3,70
8	0,82	0,73	-0,75	-2,80	-3,91
9	1	δ_o=24,78			

a) déplacements chimiques en 10^{-6}

b) déplacements chimiques par rapport au pic du cyclohexane

TABLEAU XXVII

Spectres de RMN ^1H du couple SP-Me_2Cd à 20°C (a)

Tube	x	$\Delta\delta$ Me_2Cd	$\Delta\delta H_A$ (b)	$\Delta\delta H_B$ (c)
0	0	0,59	δ_o=+0,056	δ_o=-0,59
1	0,12	0,59	-0,14	-0,18
2	0,26	0,44	-0,28	-0,32
3	$0,28_5$	0,38	-0,28	-0,34
4	0,34	0,36	-0,34	-0,40
5	0,40	$0,31_5$	-0,36	-0,45
6	0,56	0,20	-0,44	-0,53
7	0,66	0,16	-0,48	-0,57
8	0,82	0,07	-0,54	-0,65
9	1	δ_o=+1,27		

a) déplacements chimiques en 10^{-6}

b) déplacements chimiques par rapport au pic du cyclohexane

c) pour mesurer les déplacements chimiques des pics correspondant aux protons H_A et H_B, on a choisi arbitrairement un des pics des multiplets

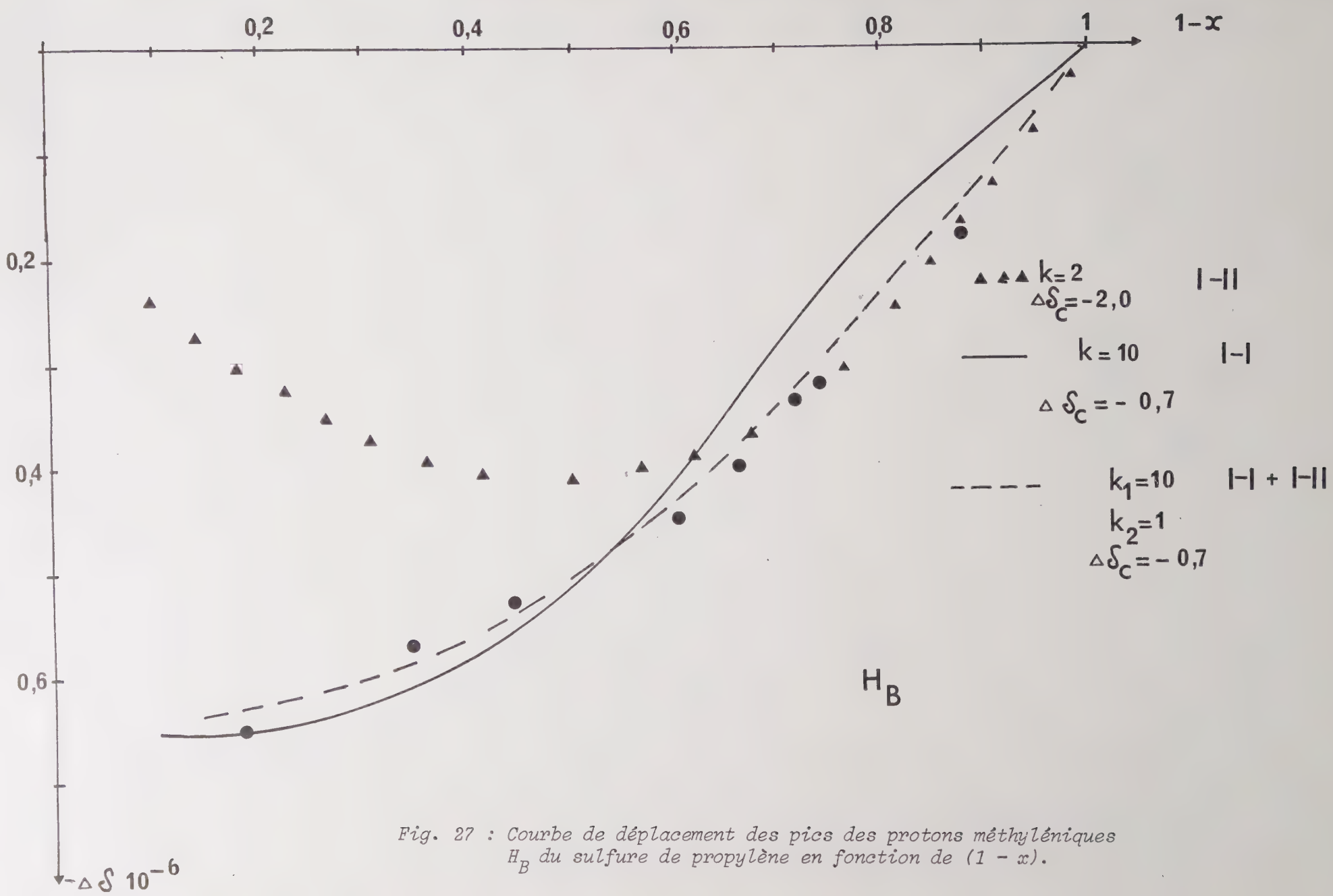


Fig. 27 : Courbe de déplacement des pics des protons méthyléniques H_B du sulfure de propylène en fonction de (1 - x).

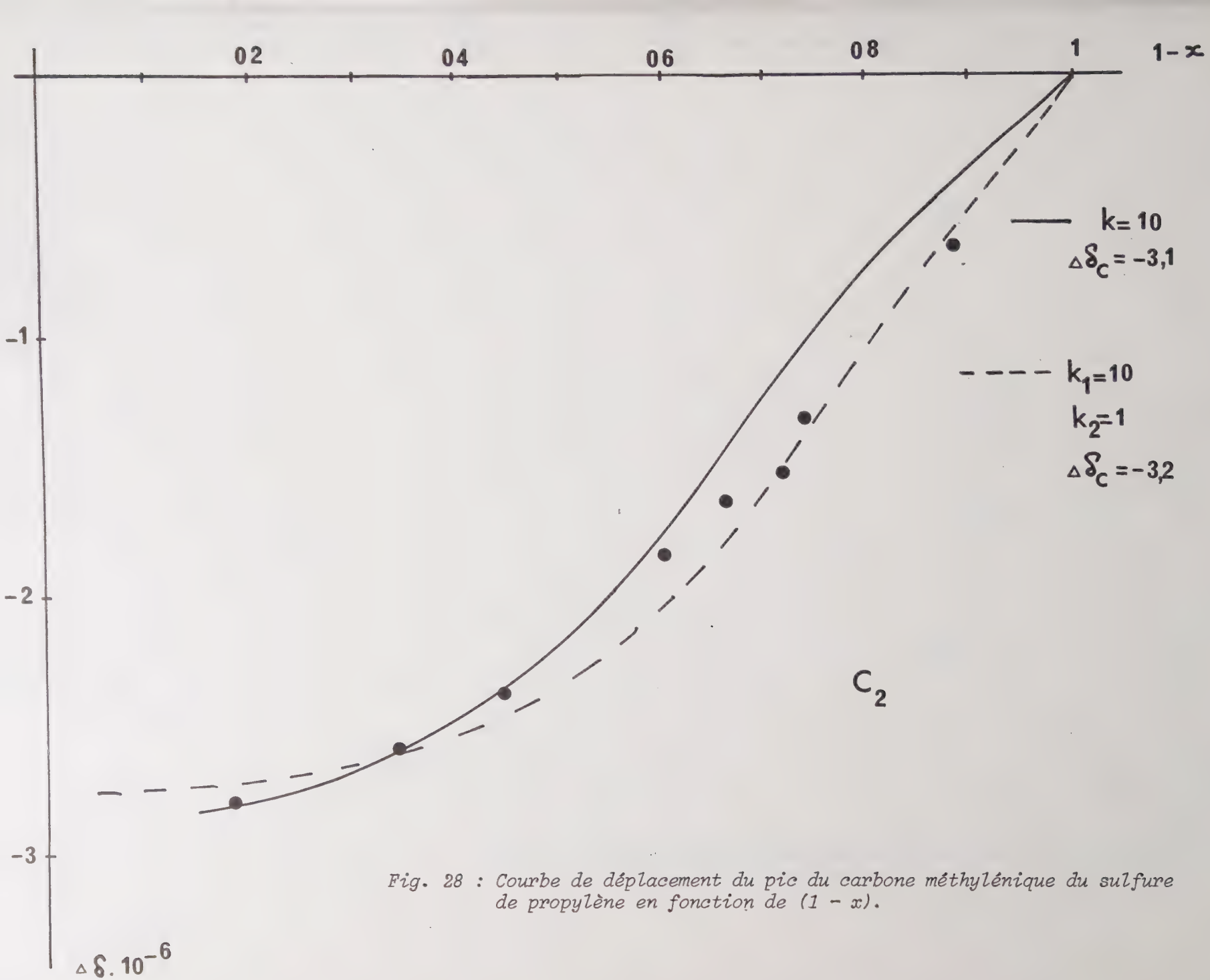


Fig. 28 : Courbe de déplacement du pic du carbone méthylénique du sulfure de propylène en fonction de (1 - x).

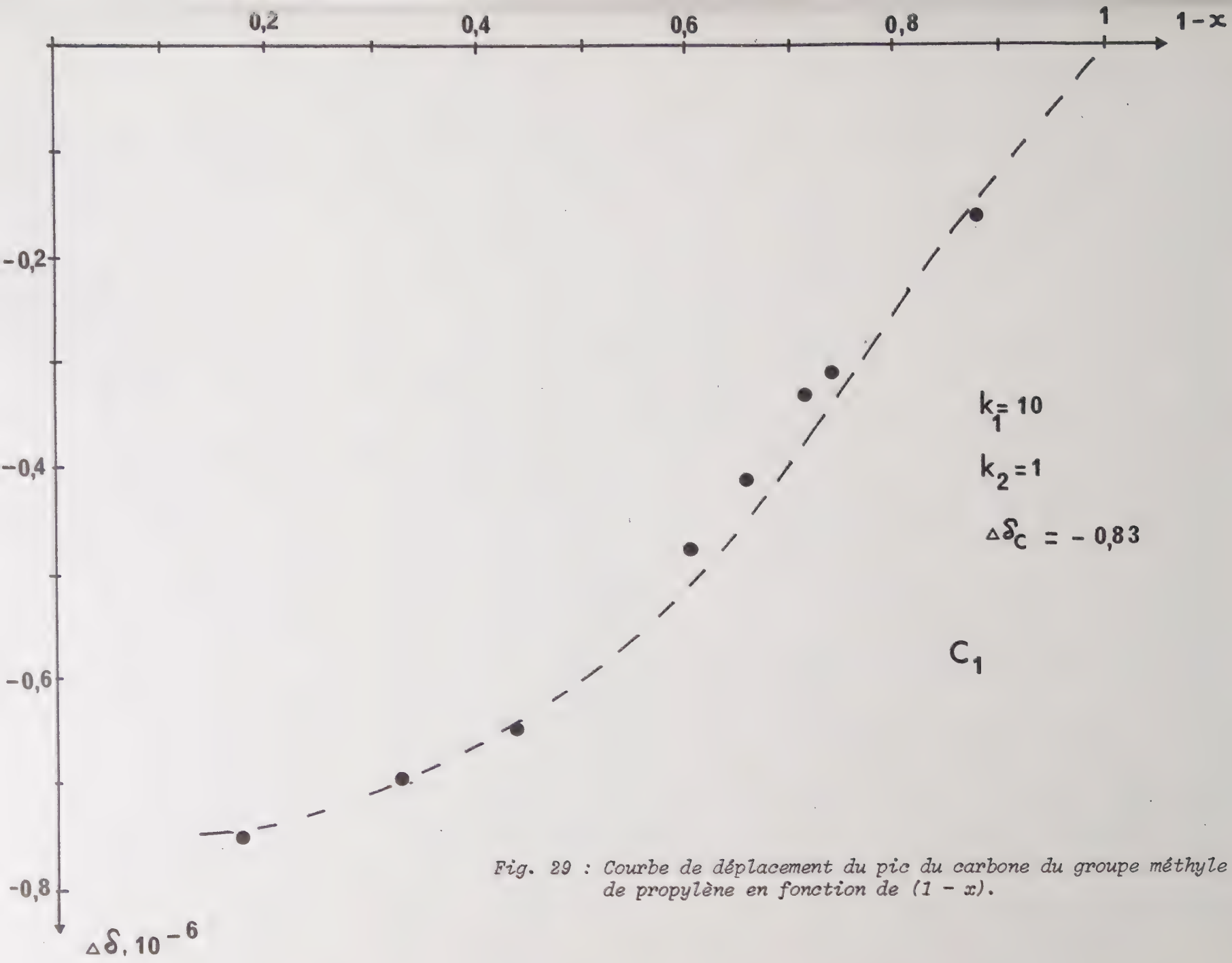


Fig. 29 : Courbe de déplacement du pic du carbone du groupe méthyle du sulfure de propylène en fonction de (1 - x).

TABLEAU XXVIII

Variation des déplacements des pics en fonction de la température

($RMN^{13}C$)

x	0°C	$\Delta\delta_{Me_2Cd}$	$\Delta\delta_{SP_1}$	$\Delta\delta_{SP_2}$	$\Delta\delta_{SP_3}$
0,40	20	2,87	-0,48	-1,86	-2,70
	0	2,76	-0,48	-2,12	-2,67
	-30	2,72	-0,52	-2,39	-3,00
0,56	20	1,90	$-0,58_5$	-2,26	-3,18
	0	1,64	$-0,60_5$	-2,57	-3,31
	-30	1,43	$-0,64_5$	-2,83	-4,09
0,66	20	1,24	$-0,69_5$	-2,60	-3,70
	0	1,10	$-0,69_5$	-2,79	-3,70
	-30	1,07	$-0,72_5$	-2,98	-4,15

II - 2) TYPE DE COMPLEXATION

La RMN ^1H du diméthylcadmium a fait l'objet d'un certain nombre d'études, en particulier sur les réactions d'échanges de groupements alcoyles entre différents composés organométalliques et la vitesse d'échange des groupements méthyle; ceci à partir des pics satellites du spectre de diméthylcadmium pur, dus au couplage des hydrogènes avec les isotopes 111 et 113 du cadmium (115). F. HUET (116) a étudié le rôle du solvant dans le déplacement des protons du méthyle de $(CH_3)_2Cd$ et dans la présence des pics satellites en RMN.

La RMN du proton a déjà été utilisée pour comparer la fixation de différentes bases de Lewis sur le diméthylzinc et diéthylzinc par GALLAIS et coll. (117-118). Ces auteurs ont montré que la complexation de $ZnEt_2$ par NEt_3 à la température ordinaire est du type I-I et que le composé résultant serait très peu dissocié. Pour le système $ZnMe_2$-OEt_2 ou SEt_2 ou NEt_3, ils ont mesuré les constantes de complexation (respectivement 20,3,200) et préparé des mélanges pour comparer les pouvoirs donneurs respectifs. Le composé azoté se fixe beaucoup plus facilement que les deux

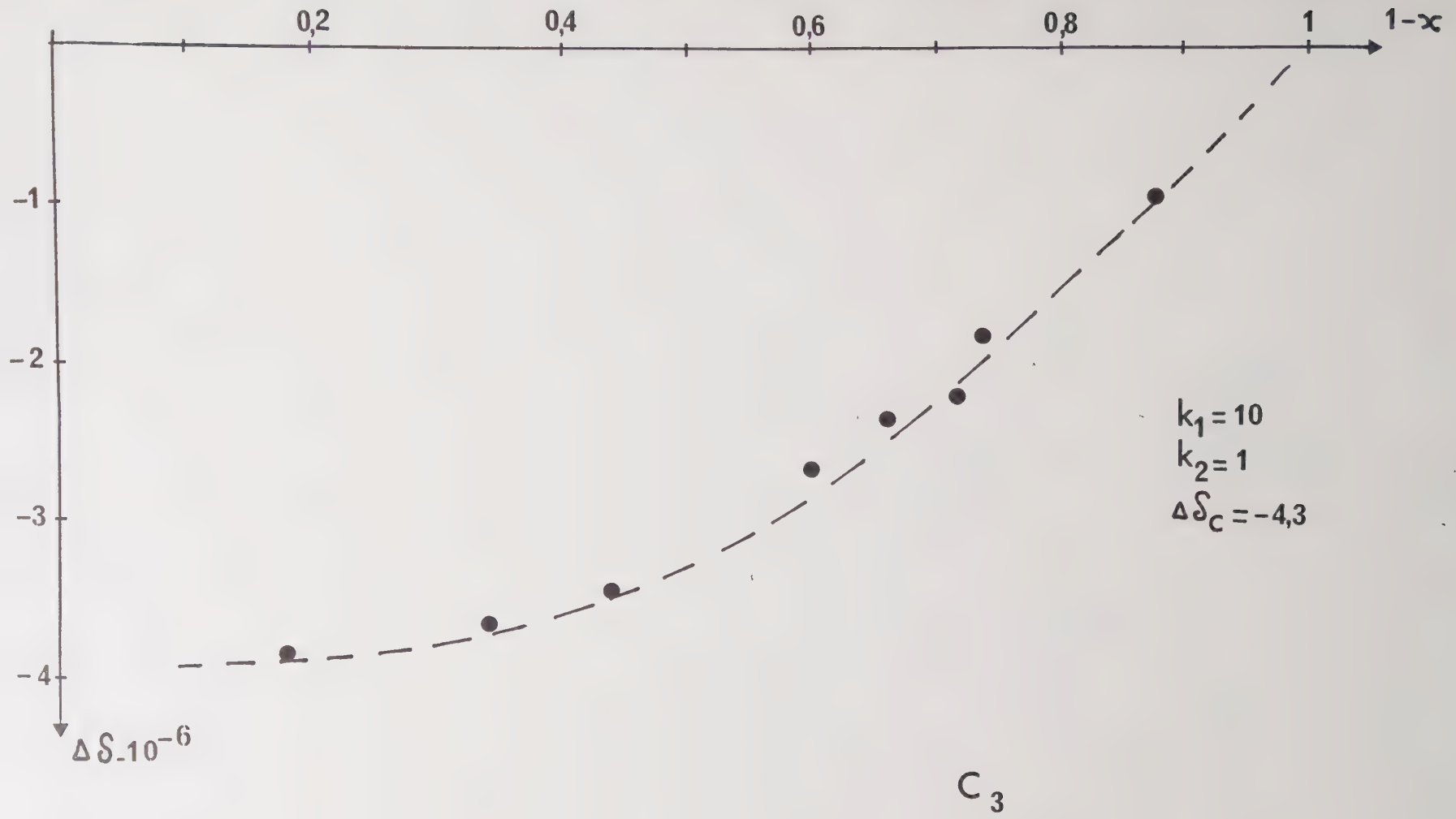


Fig. 30 : Courbe de déplacement du pic du carbone tertiaire du sulfure de propylène en fonction de (1 - x).

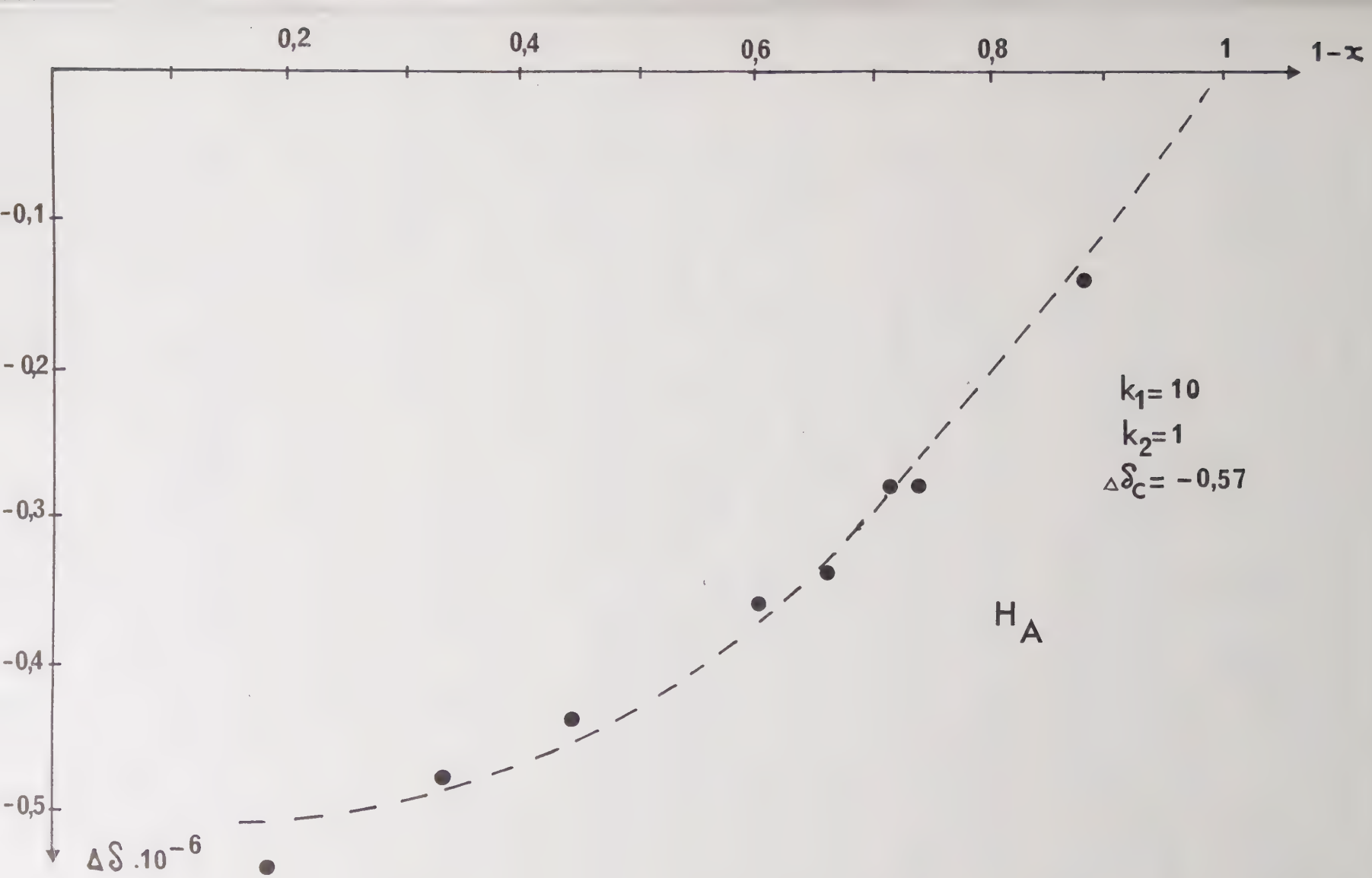


Fig. 31 : Courbe de déplacement du proton H_A du sulfure de propylène en fonction de (1 - x).

autres, mais il est difficile de conclure quant à la différence de comportement entre SEt_2 et OEt_2 vis-à-vis du zinc dans ce cas.

Il n'existe pas d'étude équivalente avec les organocadmiens. TSURUTA (119) a publié récemment un travail sur les spectres infrarouges du diéthylcadmium dans différents solvants oxygénés et soufrés à une concentration fixe en organocadmiens de 1,0 M. Il a ainsi pu mettre en évidence une affinité plus grande du cadmium pour le soufre que pour l'oxygène, affinité qui est inversée avec le diéthylzinc.

Sur les figures (27à31), nous avons représenté les courbes du déplacement observé par RMN ^{13}C et ^{1}H des pics correspondant aux carbones et protons H_A et H_B du sulfure de propylène en fonction de la fraction molaire de ce donneur.

MAVEL (120) a pu construire des courbes théoriques en RMN correspondant aux phénomènes de complexation, en utilisant les lois du phénomène d'échange que GUTOWSKY et SAÏKA(120) ont établies pour des solutions aqueuses d'électrolytes.

Dans les mélanges binaires que nous étudions, il y a plusieurs espèces moléculaires susceptibles d'échanger entre elles un même noyau et par RMN on observe une seule raie, située au "centre de gravité" des raies individuelles, les poids étant les "fractions de noyaux" des diverses espèces.

En appelant K la constante de formation du composé $Me_2Cd \longleftarrow SP$ et X le nombre de moles de complexe formé, nous avons

$$Me_2\,Cd + SP \underset{}{\overset{K}{\rightleftharpoons}} Me_2\,Cd \longleftarrow SP$$

au temps initial	x	1 - x	
à l'équilibre	x - X	1 - x - X	X

$$\text{d'où} \quad K = \frac{X(1 - X)}{(x-X)(1-x-X)} \quad \text{et} \quad X = 1/2 \left[1 - \sqrt{1 - \frac{4\,K}{K + 1}\, x(1 - x)} \right]$$

Le déplacement chimique d'un pic du sulfure de propylène par rapport au cyclohexane, dans un mélange binaire SP-Me_2 Cd s'écrit

$$(\delta_{obs.})_{SP} = \frac{1 - x - X}{1 - x}\,\delta^{\circ}_{SP} + \frac{X}{1 - x}\,(\delta_c)_{SP}$$

où δ^{o}_{SP} est le déplacement chimique du pic correspondant pour le sulfure de propylène pur et $(\delta_c)_{Sp}$ son déplacement pour le sulfure de propylène totalement complexé..

En prenant comme nouvelle origine des déplacements chimiques, les pics du sulfure de propylène pur, l'expression précédente se réduit à

$$(\Delta\delta_{obs.})_{SP} = (\delta_{obs})_{SP} - \delta^{o}_{SP} = \frac{X}{1 - x}\;\Delta\delta_C$$

d'où $$(\Delta\delta_{obs})_{SP} = \frac{\Delta\delta_C}{2(1-x)}\left[1 - \sqrt{\frac{1 - 4Kx(1-x)}{k + 1}}\right]$$

L'étude mathématique de cette expression montre que pour un couple de valeurs K et $\Delta\delta_C$ arbitraires, il existe une seule courbe théorique $\Delta\delta_{obs} = f(x)$.

Si effectivement le complexe Me_2Cd-SP est de type 1-1 on doit trouver un couple de valeurs pour K et $\Delta\delta_C$ dont la courbe théorique encadre au mieux les différents points expérimentaux. Sur les figures 26 et 27, nous avons tracé les courbes théoriques pour un complexe I-I avec une constante K=10 et des $\Delta\delta_C$ de -0,7 et $-3{,}1.10^{-6}$. Nous voyons que lorsque x tend vers zéro, les points expérimentaux s'éloignent de la courbe théorique. Il en est de même pour toutes les courbes expérimentales correspondant aux autres carbones et protons du sulfure de propylène.

On est donc obligé de faire intervenir un autre type de complexation.

Nous avons envisagé l'existence d'un complexe I - II, c'est-à-dire une molécule de diméthylcadmium complexée par deux molécules de sulfure de propylène.

$$Me_2Cd + 2\ SP \rightleftharpoons Me_2Cd - 2\ SP$$

Dans ce cas, la constante d'équilibre s'écrit :

$$K = \frac{X(1 - 2X)^2}{(x - X)(1 - x - 2X)^2}$$

d'où $X(1 - 2X)^2 - K(x - X)(1 - x - 2X)^2 = 0$

ou $X^3 - X^2 + \frac{1 + K(1 + x(2 - 3x)}{4(K + 1)} X - \frac{Kx\ (1 - x)^2}{4(K + 1)} = 0$

Il existe une racine comprise entre 0 et $(1 - x)/2$.

En portant la valeur de X dans l'expression

$$(\Delta\delta_{obs})_{SP} = (\Delta\delta_C)_{SP}\ \frac{X}{x}$$

on peut construire des courbes théoriques pour des valeurs arbitraires de $(\Delta\delta_C)_{SP}$ et K.

A priori, l'existence d'un complexe du type I-II est à exclure, car la résolution mathématique de l'équation précédente conduit à des courbes possédant un minimum. Sur la figure (23), nous avons tracé la courbe d'un complexe I-II pour $(\Delta\delta_C)_{SP} = -2.10^{-6}$ et K = 2.

Pour rendre compte de nos résultats expérimentaux, il est donc nécessaire d'imaginer la superposition de deux types de complexation (pour la commodité du calcul on pose z = 1 - x).

$$2\ SP + Me_2Cd \xrightleftharpoons{K_1} SP - Me_2Cd + SP \xrightleftharpoons{K_2} 2\ SP - Me_2Cd$$

au temps initial	z	1 - z			
à l'équilibre	z-X-Y	1-z-X	X-Y	1-X-Y	Y

$$\text{avec } K_1 = \frac{(SP - Me_2Cd)}{(SP)(Me_2Cd)} = \frac{(X - Y)(1 - X - Y)}{(z - X - Y)(1 - z - X)}$$

$$K_2 = \frac{(2\ SP - Me_2Cd)}{(SP - Me_2Cd)(SP)} = \frac{Y(1 - X - Y)}{(X - Y)(z - X - Y)}$$

Le rapport des constantes de complexation s'écrit

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{(X - Y)^2}{(1 - z - X)Y}$$

d'où l'équation du second degré en Y

$$Y^2 + Y\left[(-2\ X - \frac{K_1}{K_2}(1 - z - X)\right] + X^2 = 0$$

$$\text{avec } Y = \frac{2\ X + K_1/K_2\,(1 - z - X) \pm \sqrt{2\ X + K_1/K_2\,(1 - z - X)^2 - 4X^2}}{2}$$

Un programme mathématique tenant compte des limites imposées à Y ($Y \geq 0$, $Y \leq 1 - z$, $Y \leq z/2$) permet d'atteindre sa valeur qui est reportée dans l'expression suivante

$$K_1(z - X - Y)(1 - z - X) - (X - Y)(1 - X - Y) = 0$$

d'où la connaissance de X à partir d'un couple de valeurs arbitraires pour K_1 et K_2.

Le déplacement chimique d'un pic du sulfure de propylène dans un mélange binaire, en prenant comme référence les pics du sulfure de propylène pur, est donné par l'expression :

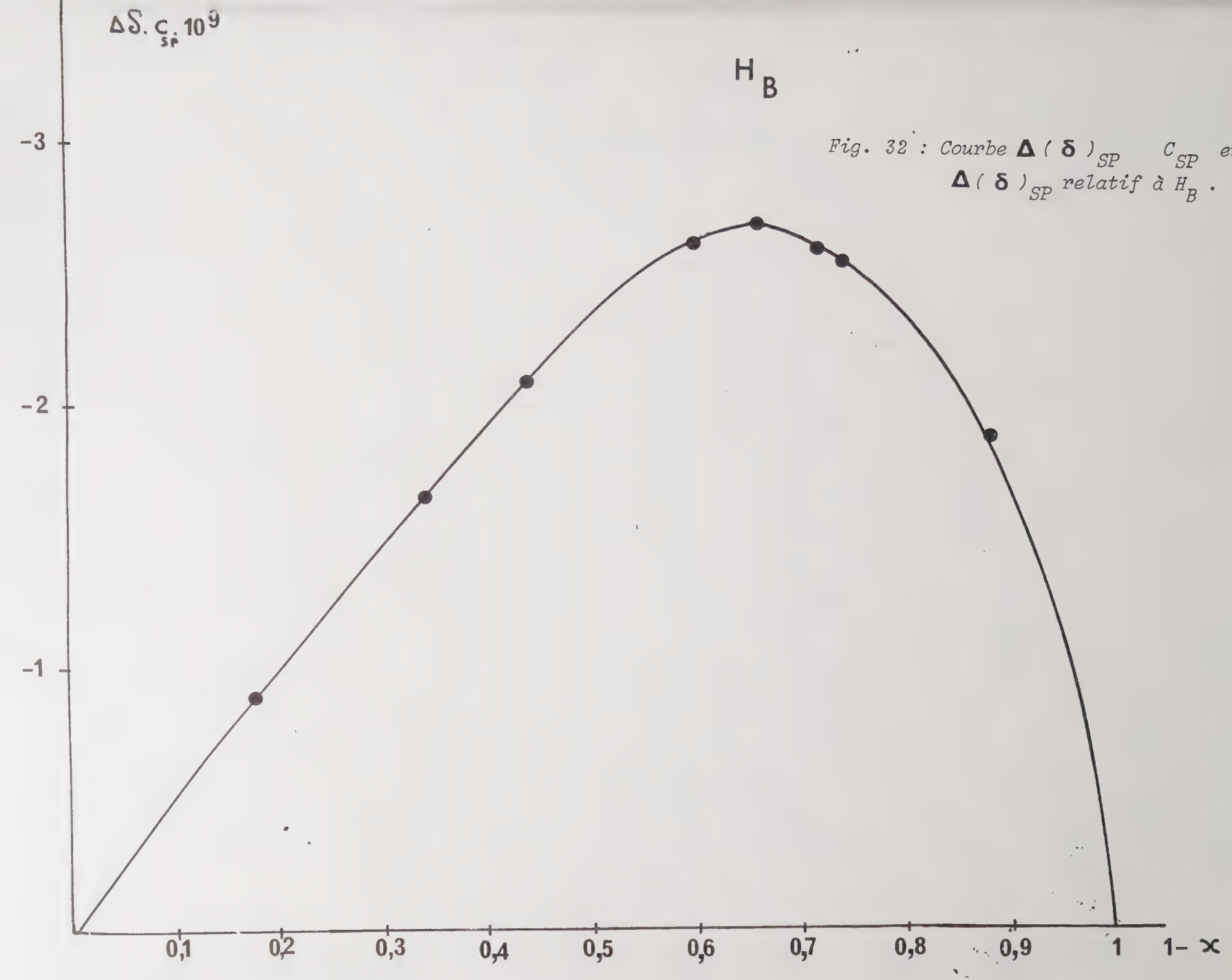


Fig. 32 : Courbe $\Delta(\delta)_{SP}$ C_{SP} *en fonction de (1 - x)* $\Delta(\delta)_{SP}$ *relatif à* H_B .

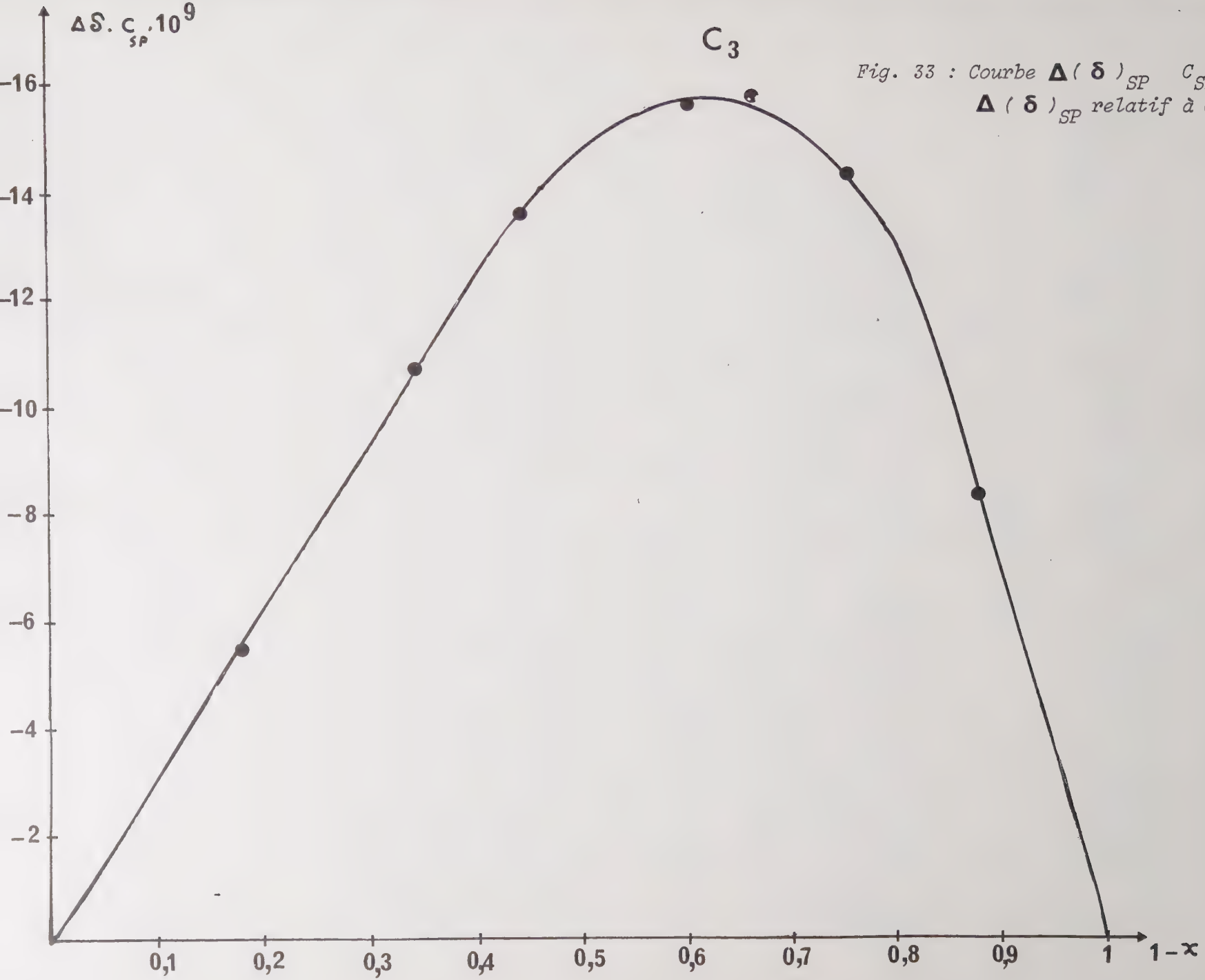


Fig. 33 : Courbe $\Delta(\delta)_{SP}$ C_{SP} *en fonction de* $(1 - x)$
$\Delta(\delta)_{SP}$ *relatif à* C_3 .

$$(\Delta\delta_{obs.})_{SP} = \frac{\Delta(\delta_{C_1})_{SP}(X - Y) + \Delta(\delta_{C_2})_{SP}\ 2Y}{z}$$

Nous avons admis que les déplacements des pics du sulfure de propylène dans les complexes purs I - I et I - II étaient identiques, d'où

$$(\Delta\delta_{obs.})_{SP} = \frac{\Delta(\delta_C)(X + Y)}{z}$$

Puisque pour les faibles valeurs de z = (1 - x) nous avions trouvé une bonne corrélation entre les points expérimentaux et des courbes théoriques avec K = 10 et un $(\Delta\delta_C)_{SP}$ donné, nous avons repris les mêmes valeurs de $(\Delta\delta_C)_{SP}$, une constante de complexation K_1 = 10 et essayé diverses valeurs de K_2 pour l'ensemble des courbes du sulfure de propylène en RMN ^1H' et ^{13}C.

Le couple de valeurs qui permet d'avoir des courbes théoriques qui encadrent les résultats expérimentaux, est K_1 = 10 et K_2 = 1.

Pour confirmer la présence d'un mélange de complexes I - I et I - II aux fortes concentrations en sulfure de propylène, nous avons tracé la courbe $(\Delta\delta)_{SP}$ x C_{SP} en fonction de (1 - x); C_{SP} étant la concentration en sulfure de propylène dans le mélange et $(\Delta\delta)_{SP}$, le déplacement chimique de protons H_B ou carbone C_3 du sulfure de propylène pour la fraction molaire (1 - x) (figure 32-33). Les résultats sont rassemblés dans le Tableau XXIX.

TABLEAU XXIX

Etude du produit $(\Delta\delta)_{SP}C_{SP}$ en fonction de (1 - x)

1 - x	$C_{SP}.10^3$	$\Delta\delta^{*}_{H_B}.C_{SP}.10^9$	$\Delta\delta^{**}_{C_3} . C_{SP}.10^9$
0,18	1,38	0,38	5,4
0,34	2,90	1,65	10,7
0,44	3,92	2,08	13,6
0,60	5,78	2,60	15,6
0,66	6,70	2,68	15,8
$0,71_5$	7,62	2,58	17,0
0,74	7,91	2,53	14,4
0,88	10,4	1,87	8,9

* déplacement chimique d'un pic relatif aux protons H_B du sulfure de propylène

** déplacement chimique du pic relatif au carbone C_3 du sulfure de propylène.

On obtient une courbe classique de JOB (122) par la méthode dite des variations continues. JOB a utilisé le fait que si on mesure en fonction de la composition d'un mélange A-B pouvant conduire à un complexe, les variations d'une de ses propriétés physiques, il arrive fréquemment qu'une propriété convenablement choisie passe par un maximum ou un minimum, pour un mélange d'une certaine composition; il a admis que cette particularité est l'indice de la formation d'un complexe dont la formule correspond précisement à la "composition maximale".

Le maximum de $\Delta\delta_{SP}.C_{SP} = f(1-x)$ est obtenu pour une valeur de 1-x supérieure à 0,5, ce qui indique (123) que la complexation du Me_2Cd par SP est un mélange de complexe de type I-I et I-II, un complexe unique devant donner une courbe symétrique avec un maximum à 0,5.

Fig. 34 : Courbe de déplacement du pic des protons du diméthylcadmium en fonction de x.

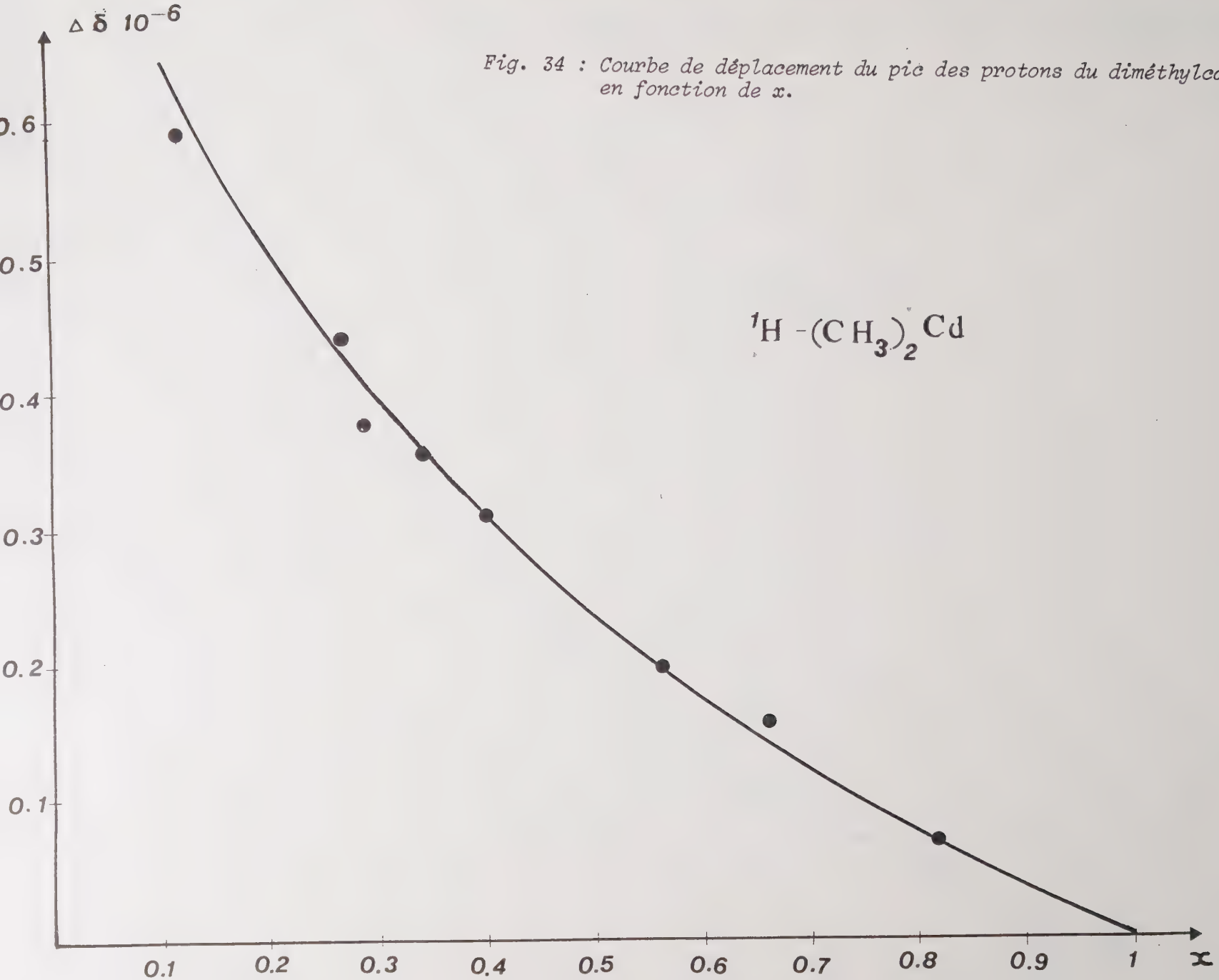
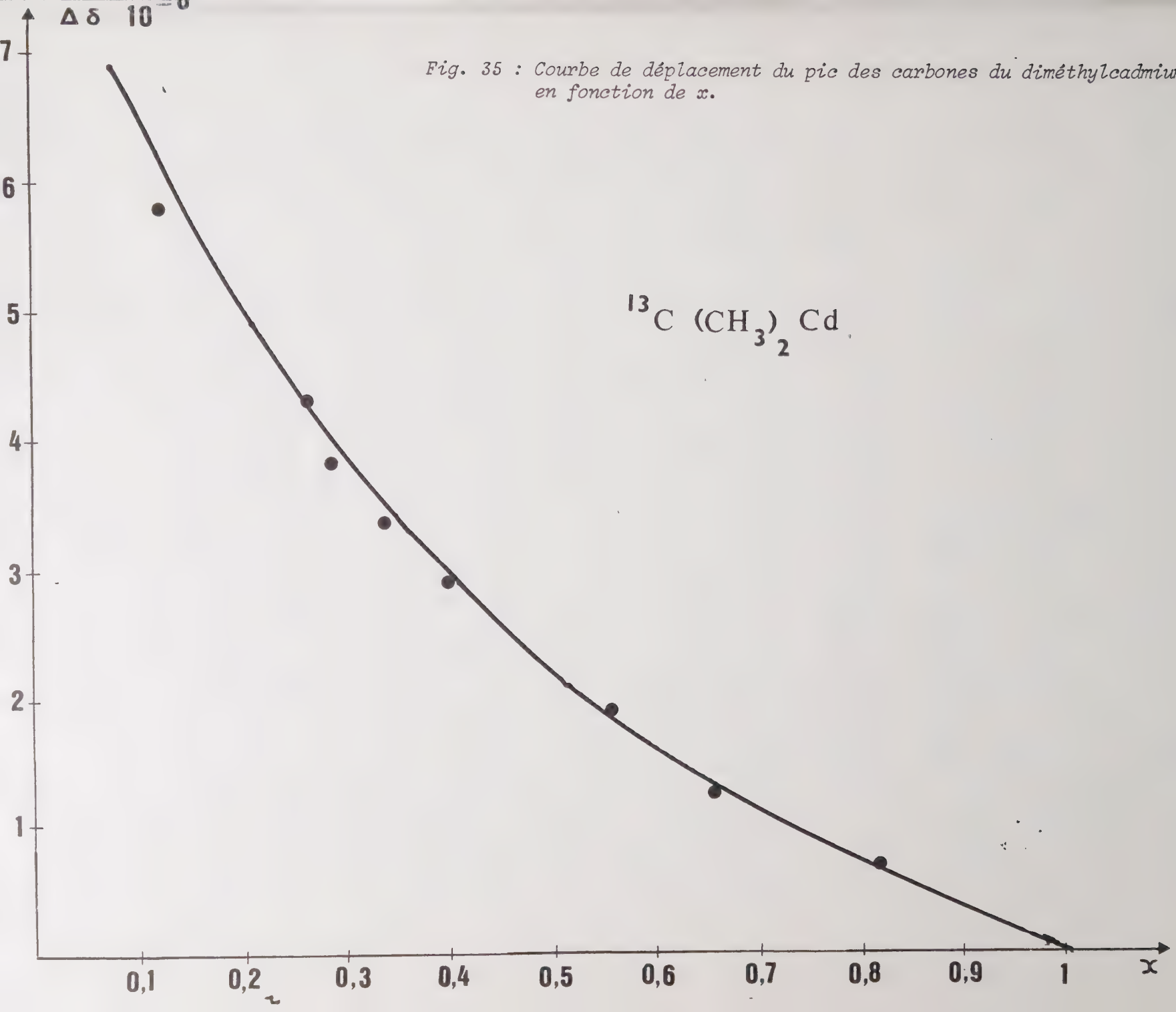


Fig. 35 : Courbe de déplacement du pic des carbones du diméthylcadmium en fonction de x.



Pour l'accepteur, le diméthylcadmium, la situation est plus complexe.

En effet, les déplacements chimiques relatifs au diméthylcadmium dans les complexes purs I-I et I-II ne doivent pas être les mêmes et on augmente encore d'une unité le nombre des valeurs choisies arbitrairement.

En outre, la décroissance de la courbe quand x tend vers 1, indique que le diméthylcadmium pur est associé (figures 34-35). Ce résultat surprenant vient d'être confirmé par RMN du cadmium 113 (124). Dans ce cas, nous devons donc avoir simultanément désassociation du composé organométallique et complexation avec le sulfure de propylène.

La forme des courbes expérimentales obtenues par RMN du proton et du ^{13}C est rigoureusement identique.

On a vu que l'abaissement de la température provoque un déplacement des différents pics et donc une variation de la complexation. Il est difficile d'en tirer des conclusions quantitatives à cause de l'instabilité de la température durant les mesures.

II - 3) TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Le diméthylcadmium est un produit commercial ORGMET. Extrait de son récipient sous cage à argon, il a été ensuite enfermé sous vide, puis purifié par distillations successives sur paroi froide. Le sulfure de propylène est préparé dans les mêmes conditions que pour les études précédentes. Les tubes de RMN (5 mm) soudés sur les appareils en pyrex contenant les réactifs, ont été également remplis sous vide par distillation sur paroi froide, puis scellés. Sulfure de propylène et diméthylcadmium avaient été distribués séparément, dans des tubes gradués, après purification, et conservés à froid, toujours sous vide.

Le tube scellé contenant l'échantillon est placé dans un tube de 10 mm dans lequel sont introduits la référence (cyclohexane) et le chloroforme deutérié qui sert à "locker" sur le deutérium. Les spectres de RMN du ^{13}C et ^{1}H ont été enregistrés sur un appareil Jéol PFT 100 en utilisant la technique d'accumulation des spectres, le calculateur travaillant dans tous les cas sur 4 K, les gammes d'observation étant de 1250 Hz pour le ^{13}C et 500 Hz pour le ^{1}H.

CHAPITRE V

DISCUSSION DES RESULTATS.

L'ensemble des résultats précédents montre l'intérêt du système que nous avons utilisé pour une étude mécanistique de la polymérisation stéréospécifique du sulfure de propylène. Chaque molécule de thiolate réagit avec le monomère pour donner une chaîne croissante macromoléculaire. Ceci a pu être vérifié par la détermination des masses moléculaires, qui indiquent que cette polymérisation s'effectue en milieu homogène sans réactions de terminaison ou de transfert importantes.

Nous avons donc simplifié le problème puisque l'efficacité de l'agent d'amorçage est totale, alors qu'avec les systèmes hétérogènes il semble que moins du millième de l'amorceur soit utilisé dans la polymérisation.

En même temps, nous avons pu faire varier différents facteurs susceptibles de modifier la réaction de polymérisation et nous avons ainsi mis en évidence la complexité des phénomènes de stéréosélection et stéréoélection : la stéréorégularité des chaînes varie avec la nature du métal, la température de polymérisation, les concentrations et le solvant utilisé.

Pour connaître la nature des sites actifs, leur géométrie et les causes de la réaction stéréospécifique, il faut répondre à de nombreuses questions suggérées par nos expériences. Par exemple :

Quel est le rôle du métal, puisque la tacticité disparaît quand on remplace le zinc par le cadmium ?

Comment intervient la complexation du monomère avec le métal et combien de molécules y participent ?

Est-ce que les associations entre les chaînes macromoléculaires interviennent dans le processus stéréosélectif ?

Pourquoi le tétrahydrothiophène, solvant connu comme étant basique, ne détruit-il ni la stéréosélection, ni la stéréoélection ?

A partir de nos résultats, nous allons proposer des éléments de réponse et émettre des hypothèses quant à la nature des sites actifs.

V - 1) DIFFERENCE DE COMPORTEMENT DU ZINC ET DU CADMIUM DANS LA REACTION DE POLYMERISATION

Dans toutes les polymérisations du sulfure de propylène amorcées par des composés analogues du zinc et du cadmium, on constate une différence de comportement de ces deux métaux.

Dans notre étude, nous avons noté une différence de réactivité importante entre les thiolates de cadmium et de zinc vis-à-vis du sulfure de propylène. Lors de la préparation des semences dans des conditions expérimentales identiques, à la température ambiante, la dissolution de l'allylthiolate de cadmium intervient moins de quinze heures après l'addition du monomère dans le benzène, alors qu'avec le thiolate de zinc correspondant il faut attendre plus de huit jours. La période d'induction est donc beaucoup plus importante dans le second cas. Il en est de même pour la réaction de propagation. En masse, pour une concentration en catalyseur de 10^{-3} mole/l, la réaction effectuée à la température ambiante est totale en moins de 24 heures avec le thiolate de cadmium alors qu'avec le sel de zinc analogue il faut cinq jours.

La différence la plus notable réside dans la stéréorégularité des produits de polymérisation : les polysulfures de propylène préparés à 0°C à partir des thiolates de zinc sont toujours amorphes. La tacticité des polymères est inférieure ou égale à 0,55, alors qu'avec les thiolates de cadmium, la stéréorégularité des chaînes, mesurée par RMN, peut être pratiquement totale.

Ces différences de comportement peuvent s'expliquer en faisant appel aux notions d'acides et de bases "durs et mous".

Dans un premier temps, AHRLAND, CHATT et DAVIES(126) proposèrent de ranger les ions métalliques en deux catégories a et b en fonction de la stabilité de leurs complexes, chargés ou neutres. Les métaux de la classe a forment des complexes stables avec des éléments non métalliques de faible masse molaire, leurs minerais sont le plus souvent des oxydes ou des carbonates. La stabilité de ces complexes est d'autant plus grande que l'élément non métallique est plus électronégatif et que la charge positive de l'ion métallique est plus élevée. Les deux classes de métaux peuvent être différenciées par la structure de leur couche électronique périphérique : ceux de la classe a n'ont pas d'électrons dans les orbitales d, tandis que les orbitales des métaux de la classe b en renferment 8 à 10.

PEARSON a étendu cette classification (127 à 130) à tous les systèmes acides-bases pris au sens large. Toute molécule est considérée comme un "complexe" résultant de l'association d'un acide et d'une base de Lewis réels ou hypothétiques.

Les bases "dures" ont des orbitales frontières de basse énergie (proches du noyau de l'atome); elles comportent un atome fortement électronégatif peu polarisable et sont difficilement oxydable. Les bases "molles" ont les propriétés opposées; les dérivés du soufre ionisés ou non, sont dans cette catégorie.

Les acides dont les orbitales frontières vacantes sont de basse énergie, sont les acides "mous". Le cadmium est classé dans cette catégorie alors que le zinc fait partie des métaux qui ne peuvent être classés; mais il est moins "mou" que le cadmium.

Les acides durs s'associent facilement aux bases dures, les acides mous aux bases molles et en règle générale, la réactivité d'un acide mou est plus grande vis-à-vis d'une base molle que d'une base dure.

Cette classification a souvent été utilisée pour expliquer la différence de comportement du zinc et du cadmium vis-à-vis du soufre et de l'oxygène, par exemple dans la stabilité des complexes (130).

TSURUTA a trouvé que les systèmes résultant de la réaction du diéthylcadmium avec l'eau ou avec l'alcool sont peu réactifs pour la réaction de polymérisation de l'oxyde de propylène alors que le système diéthylcadmium/acide thiocarboxylique (131) est un meilleur agent d'amorçage. Pour rechercher une explication, il a étudié l'interaction des composés $CdEt_2$ et $ZnEt_2$ avec une base sulfurée ou oxygénée en considérant les déplacements des bandes infrarouges dus à la déformation du squelette C-Cd-C (118) par rapport aux déplacements $\Delta\nu$(O-D) du méthanol -d-. Les déplacements du diéthylcadmium complexé par les cycles soufrés (sulfure de propylène, tétrahydrothiophène) sont plus importants que ceux observés avec les éthers correspondants. De plus, contrairement au diéthylcadmium, l'interaction entre Et_2Zn et les bases soufrés est très faible. La forte interaction entre $CdEt_2$ et les composés soufrés peut s'expliquer par une liaison dative en retour $d\Pi - d\Pi$ par recouvrement partiel des orbitales remplies 4d du cadmium et celles vacantes 3d du soufre, alors que l'oxygène n'a pas cette possibilité (131à133).

V - 2) POLYMERISATION STEREOSPECIFIQUE

V - 2 - 1) Etude des sites stéréosélectifs

Il est important d'insister d'abord sur l'apport de la RMN du carbone 13 à l'étude des polymérisations stéréospécifiques des thirannes. Dans le polysulfure de propylène, on a d'abord utilisé une propriété secondaire de la stéréorégularité : la cristallinité, mais il convenait d'avoir une méthode d'analyse de cette régularité des enchaînements monomères qui nous permette d'examiner directement la chaîne. La complexité des spectres de résonance magnétique nucléaire du proton empêchait toute analyse quantitative de la tacticité du polysulfure de propylène et la relative difficulté de préparation du sulfure sélectivement deutérié ne permettait pas une étude systématique de la stéréosélection.

Nous avons mis à profit une nouvelle technique, appliquée récemment à l'étude structurale des polymères : la RMN du ^{13}C. Le carbone tertiaire étant stéréosensible, il a été possible d'établir une relation entre la hauteur des pics correspondants au carbone tertiaire du polymère et sa tacticité. Cette technique a été reprise pour d'autres thiirannes et on peut penser que la commercialisation de sondes pour la RMN du cadmium ou du soufre permettra d'apporter de nouveaux éléments à l'étude de la polymérisation stéréospécifique des épisulfures.

L'obtention de polymères stéréoréguliers dans certaines conditions opératoires signifie que les extrémités vivantes sont capables de choisir de façon plus ou moins stricte l'un des deux énantiomères du sulfure de propylène. On peut donc supposer que le système de propagation est constitué par deux types de centres actifs : un certain nombre de sites C_{St} sont totalement stéréospécifiques. Il y a des sites $C_{St}(R)$ ne polymérisant que l'énantiomère R et des sites $C_{St}(S)$ ne polymérisant que l'énantiomère S. Ces sites conduisent à la formation d'une fraction de polymère cristalline purement isotactique.

On doit envisager un spectre de sites C_{nSt} admettant une certaine hétéropropagation. Ces sites marquent une certaine préférence qui peut varier d'un site à l'autre, pour l'un ou l'autre des deux énantiomères R et S; sur ces sites il y a formation d'un copolymère R-S.

Puisque tout l'agent d'amorçage est utilisé pour la polymérisation, on peut écrire :

$$(C) = (C_{St}(S)) + (C_{St}(R)) + (C_{nSt})$$

La concentration de chacune des espèces doit dépendre des conditions expérimentales puisque nous savons que contrairement au système sulfure de propylène, $Et_2Zn/r(-)$, (DMBD) (87) la régularité des chaînes peut varier.

En effet, la température de polymérisation joue un rôle important dans l'équilibre de formation des sites stéréospécifiques. Si l'on opère à la température ordinaire avec l'allylthiolate de cadmium et dans un solvant, le polymère est atactique alors qu'à 0°C, il est stéréorégulier (tableau XI, page 52).

On passe donc de

$$(C) = (C_{nSt})$$

à

$$(C) = (C_{nSt}) + (C_{St}(S)) + (C_{St}(R))$$

La concentration en monomère intervient également : la polymérisation en masse à température ordinaire conduit à un polymère totalement isotactique ($\sigma \simeq 1$),

$$(C) \neq (C_{St}(S)) + (C_{St}(R)),$$

alors que le polysulfure préparé en solution dans le benzène toluène ou tétrahydrofuranne n'est que partiellement isotactique.

$$(C) = (C_{nSt}) + (C_{St}(S)) + (C_{St}(R))$$

Ceci est confirmé par les résultats expérimentaux du Tableau XVI (p.58).

L'influence de la concentration en agent d'amorçage est moins évidente puisqu'il faut opérer à une concentration élevée pour que la tacticité diminue (tableau XV); c'est plutôt le rapport $\frac{(M)}{(C)}$ qui est important.

Ces deux types de résultats (influence de la température et de la concentration en monomère) sont en faveur d'une complexation du monomère sur l'atome de métal. Cette complexation peut intervenir de deux façons différentes qui ne s'excluent pas:

- fixation d'au moins une molécule de monomère qui ne s'ouvre pas, mais pourrait demeurer complexée sur l'atome de cadmium au cours de la polymérisation et jouer un rôle dans la stéréosélection, et d'autre part complexation plus ou moins marquée de la molécule de monomère qui va entrer dans la chaîne croissante.

Nous avons démontré la possibilité de cette complexation du cadmium par le sulfure de propylène, par RMN du ^{13}C et du ^{1}H en employant un modèle simple : le diméthylcadmium. En travaillant en masse à la température ordinaire et en faisant varier les concentrations relatives en organocadmien et sulfure de propylène, nous avons pu montrer que lorsqu'on augmentait la concentration en sulfure de propylène, la complexation passait du type 1-1 au type 2-1 (deux molécules de sulfure pour une de diméthylcadmium) figures (26 à 30). Les constantes de complexation expérimentales pour ces deux réactions sont :

$$Me_2Cd + 2\ SP \underset{}{\overset{K_1=10}{\rightleftharpoons}} Me_2Cd - SP + SP \overset{K_2=1}{\rightleftharpoons} Me_2Cd - 2\ SP$$

Il est évident que ce système n'est qu'un modèle très simplifié de ce milieu réactionnel, mais par RMN du proton ou du ^{13}C il n'est pas possible de travailler sur celui-ci pour des raisons de concentration et d'évolution du système durant l'accumulation des spectres.

Comme nous l'avons déjà vu, TSURUTA (119) a utilisé le diéthylcadmium pour étudier son interaction avec plusieurs bases de Lewis par infrarouge, dans le but d'élucider les différents facteurs qui peuvent influencer les activités catalytiques des composés métalliques du groupe II b.

Dans l'étude du système $Zn(C_2H_5)_2/H_2O(1\text{-}1)$, sulfure de propylène, G.P. BELONOVSKAYA (134) vient de mettre en évidence l'existence, par RMN du proton, d'un complexe $Zn(C_2H_5)_2$, x molécules de sulfure de propylène, quand le sulfure de propylène est largement en excès par rapport à l'organométallique.

La méthode RMN que nous avons utilisée doit permettre de comparer les basicités d'un monomère et de différents solvants vis-àvis d'un même métal ou la basicité d'une série de monomères toujours vis-à-vis de ce même métal.

La température joue un rôle important dans la réaction stéréospécifique puisqu'en solution on augmente la tacticité (Tableau XII) quand on abaisse la température. L'effet de ce facteur peut s'expliquer par un renforcement de la complexation du monomère qui va s'insérer et par une augmentation de la rigidité du site devenant ainsi plus stéréosélectif, ce qui se traduit par un déplacement de l'équilibre $C_{nst} \rightleftharpoons C_{St}$ vers la droite.

La substitution du toluène par le tétrahydrofuranne ou le tétrahydrothiophène comme solvant de polymérisation ne modifie pas la structure des sites puisque la tacticité des produits obtenus ne varie pas (Tableau XIV). L'équilibre entre les différentes espèces n'est pas déplacé, ce qui montre la stabilité des sites stéréospécifiques; la compétition entre solvant polaire et monomère pour les sites de coordination est donc à l'avantage du sulfure de propylène.

Ce résultat est inattendu si l'on compare les pouvoirs donneurs de ces différents composés. En effet, une manière classique

de mesurer le caractère basique d'un composé consiste à déterminer, par spectroscopie infrarouge, la différence de fréquence entre le maximum correspondant au groupe hydroxyle libre du phénol dans le tétrachlorure de carbone et celui de l'hydroxyle associé dans le complexe. LIPPERT (1135) a trouvé que la constante d'association du tétrahydrofuranne est nettement supérieure à celle du tétrahydrothiophène (9,83 contre 2,49 à 20°C); celle du sulfure de propylène n'est que de 1,35.

Ces résultats montrent la difficulté de choisir une échelle de basicité; dans notre cas, il serait nécessaire de l'établir par rapport au cadmium; il faut noter toutefois que le fait d'avoir deux soufres adjacents modifie l'acidité du métal: la liaison dative en retour entre un soufre adjacent au métal et le cadmium diminue la "mollesse" et augmente donc "la dureté" du métal.

En outre, DRAGO (136-137-138) a montré l'insuffisance de la théorie HSAB (hard and soft acid-base). En effet, elle ne permet pas d'expliquer l'affinité du tétrahydrothiophène (mou) pour le triméthylaluminium (dur). Dans son modèle de coordination, l'orbitale moléculaire liante donneur-accepteur est décrite comme une combinaison linéaire des fonctions d'ondes covalente et électrostatique, telle que

$$\phi = a\,\Psi_{Cov.} + b\,\Psi_{el}$$

ce qui se traduit sur le plan thermodynamique par l'équation

$$\Delta H = -(E_A E_B + C_A C_B)$$

ΔH étant l'enthalpie de formation du complexe, A et B le couple accepteur-donneur, E_A et E_B représentant la capacité d'interaction électrostatique de l'acide et de la base et C_A , C_B leur aptitude à former des liaisons covalentes. Une formulation matricielle et l'emploi d'un programme utilisant la méthode d'analyse des moindres carrés non linéaires a permis de déterminer la corrélation optimale

entre les enthalpies mesurées en phase gazeuse et celles calculées d'après l'équation précédente.

La connaissance de ces facteurs pour le sulfure de propylène et des composés du cadmium permettra peut être d'expliquer, en partie, les anomalies constatées.

Mais la structure géométrique des sites stéréospécifiques et leur conformation spatiale doivent intervenir aussi pour expliquer ce phénomène; elles peuvent être telles que des molécules comme le tétrahydrofuranne ou le tétrahydrothiophène ne peuvent accéder au métal à cause de leur encombrement stérique.

Si l'on effectue la polymérisation à basse température dans le HMPT, les chaînes sont alors atactiques : ce solvant détruit la stéréosélectivité des sites et on a alors (C) = (C_{nSt}). En polymérisant en masse avec des incréments de HMPT, on observe la décroissance de la stéréorégularité (Tableau XIV).

Avec l'éthylènediamine comme additif on obtient dans tous les cas des polymères amorphes. Ces composés azotés doivent se complexer de façon privilégiée sur le cadmium et gêner la coordination du sulfure, ainsi qu'empêcher les sites de prendre leur structure géométrique privilégiée.

La présence du HMPT ou de l'éthylènediamine entraîne une autre modification du milieu réactionnel : il n'y a plus d'association entre les chaînes croissantes. En effet, par viscosimétrie sous vide, nous avons mis en évidence différents types d'associations (Tableau IV) : tout d'abord des associations vraisemblablement entre les soufres de la chaîne et le cadmium dans le toluène ou le benzène. Ce type d'association disparaît

par addition de tétrahydrofuranne ou tétrahydrothiophène; il semble donc que ces associations ne soient pas nécessaires dans la formation des sites stéréosélectifs puisque la polymérisation effectuée dans le THF ou le THT conduit à des polymères stéréoréguliers en l'absence de ces liaisons soufre-cadmium.

Dans ces solvants polaires, il subsiste des associations entre les extrémités vivantes analogues à celles mises en évidence dans le tétrahydrofuranne pour des solutions de polysulfure de propylène amorcées par le carbazylsodium à des concentrations en agent d'amorçage supérieur à 10^{-3} mole/l (4). Elles sont détruites en particulier par addition d'EDA; lorsqu'on opère dans le HMPT, l'addition de l'éthylènediamine ne fait pas décroître la viscosité de la solution, ce qui prouve ainsi l'absence de ces associations.

Il est difficile de savoir quel est le rôle de ces associations dans la réaction stéréospécifique puisqu'on ne peut dissocier association et complexation.

Il faut cependant noter que par cryoscopie dans le benzène d'un agent d'amorçage directement soluble (Tableau XXII) nous avons montré que celui-ci était déjà associé. Il semble donc raisonnable de supposer que les associations entre les extrémités vivantes diminuent les degrés de liberté du système et doivent augmenter de cette façon la rigidité des sites actifs : leur structure géométrique doit être mieux définie et permettre une meilleure sélection du monomère. Il pourrait y avoir participation de deux atomes de métal lors de la réaction de coordination et d'insertion du sulfure de propylène.

Il est difficile d'imaginer la structure géométrique des espèces actives dans la polymérisation stéréospécifique. Le cadmium peut conduire à des complexes octaédriques et dans ces composés inorganiques, il est hybridé sp_3d_2. Par analogie, et pour rendre compte des associations et de la complexation possible, il est raisonnable d'admettre que les sites actifs peuvent avoir une structure octaédrique.

Dans le schéma suivant (figure 36), nous avons placé un atome de cadmium au centre d'un carré dont les quatre sommets sont occupés par un soufre : les deux soufres de gauche font partie du groupement non croissant de la molécule; le troisième représente l'extrémité active de la chaîne macromoléculaire et le dernier appartient, en propre, à la deuxième molécule : il est associé au cadmium (I) par des interactions ioniques. La molécule de monomère qui va s'insérer dans la chaîne (I) est complexée sur le deuxième cadmium et son carbone méthylénique attaque par le soufre très nucléophile de la chaîne croissante. Après insertion, une nouvelle molécule de méthylthiiranne va se coordiner sur le cadmium (II) et le carbone méthylénique sera attaqué par le soufre de l'extrémité croissante de la chaîne (I).

V - 2 - 2) Polymérisation stéréoélective

La stéréoélection apparaît dans le système homogène lorsqu'on crée une asymétrie dans les centres actifs par introduction de monomère optiquement actif lors de la préparation des semences. Le système devient alors chiral.

L'énantiomère choisi préférentiellement lors de la polymérisation stéréoélective est le même que celui qui a été utilisé pour préparer des semences optiquement actives, c'est-à-dire le S(-) sulfure de propylène. Le monomère non consommé a donc le signe opposé puisqu'il est enrichi en énantiomère R(+).

Dans notre cas, on peut bien parler de stéréoélection homostérique puisque le monomère qui s'insère plus facilement a la même configuration que l'espèce qui crée l'asymétrie du système.

Il est important de noter a priori que cette stéréoélection est toujours très faible même quand on polymèrise en masse dans les conditions où l'on obtient un polymère totalement

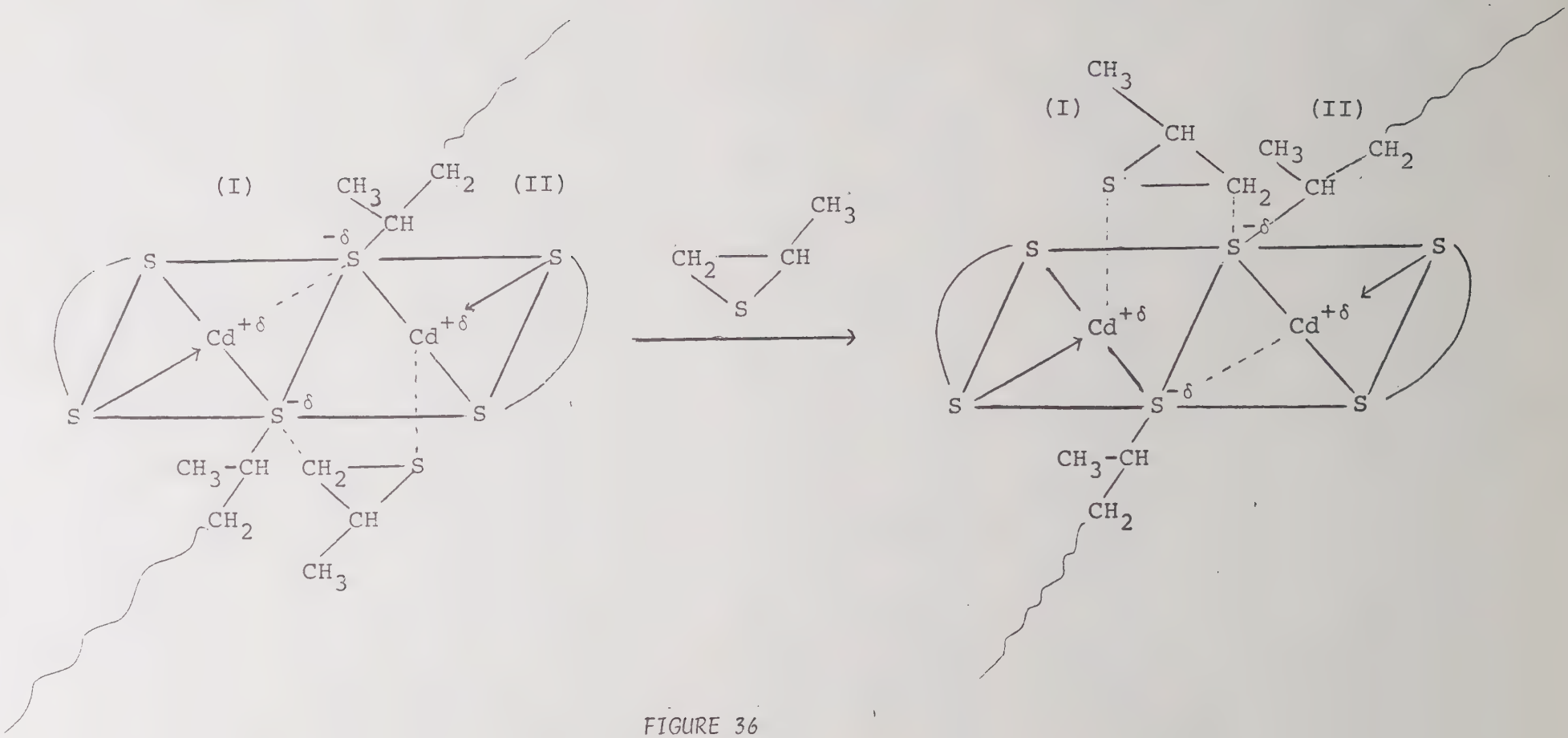


FIGURE 36

Représentation d'un site supposé C_R^* ou C_S^*

isotactique puisqu'on ne dépasse jamais des valeurs de $[\alpha]_D^{25}$(liq.) de l'ordre de 2 .Si dans ce cas précis on admet que le taux de stéréoélection r est constant tout au long de la polymérisation, on peut le calculer à partir de l'équation simplifiée de Furukawa (93)

$$\alpha = \alpha_o \frac{r - 1}{r + 1} \log(1 - x)$$

x étant le rendement de polymérisation et α_o l'activité optique de l'énantiomère pur. Dans le cas le plus favorable (E_3), on trouve r = 1,2 alors qu'avec le système $ZnEt_2$/(-)DMBD r = 2,4 (99).

Les sites stéréoélectifs ne sont donc pas complétement formés avant l'addition du monomère racémique; s'ils l'étaient avant cette introduction, étant donné que l'on a prépolymérisé avec du S(-) de bonne pureté optique $[\alpha]_D^{25}$ = -49,1(liq.), on ne devrait pratiquement insérer que l'énantiomère S(-) lorsqu'on polymérise dans les conditions où la stéréosélection est totale.

Pour rendre compte de tous les résultats expérimentaux de la stéréoélection, on peut imaginer que lors de la préparation des solutions de semences, il s'est formé différentes espèces actives stables en équilibre les unes avec les autres; ces espèces pourront avoir des affinités qui ne sont pas équivalentes pour les deux énantiomères du sulfure de propylène quand on ajoutera le monomère racémique de la polymérisation.

On supposera dans nos semences optiquement actives l'existence de trois types d'espèces principales :

1°) des espèces C_R^* "à tendance R", c'est-à-dire qu'elles contiennent dans leur chaîne plus de R que de S, un site actif possédant une géométrie très particulière et un environnement électronique tel qu'elles vont privilégier la fixation initiale d'une molécule d'énantiomère R(+).

2°) des espèces $C_S^{*"}$ à tendance S" qui posséderont les mêmes propriétés que précédemment, mais cette fois, pour l'énantiomère S(-).

Les deux types d'espèces sont énantiomères ou diastéréoisomères.

3°) des espèces C_M dont la géométrie de l'extrémité vivante et l'environnement électronique seront moins privilégiés que les précédentes; leur affinité vis-à-vis des deux énantiomères sera équivalente.

Si ces espèces peuvent s'échanger dans la solution de semences, on écrira :

$$C_S^* \rightleftharpoons C_M \rightleftharpoons C_R^* \quad (1)$$

et si (C) est la concentration en agent d'amorçage :

$$(C) = (C_M) + (C_R^*) + (C_S^*)$$

L'hypothèse de l'existence de telles espèces est suggérée par le fait qu'en utilisant des modèles moléculaires, on n'arrive pas à positionner correctement le sulfure de propylène, qui va s'insérer, sur le métal pour expliquer le choix préférentiel de l'un ou l'autre des énantiomères; les raisons stériques sont généralement insuffisantes et ceci est vrai aussi pour les polymèrisations stéréospécifiques en phase hétérogène; il est logique de faire intervenir l'environnement électronique.

En particulier, si l'on considère les deux doublets non liés du soufre dans la molécule du sulfure de propylène, il est probable qu'ils ne sont pas équivalents du fait de l'asymétrie de la molécule et que la complexation sur le métal dépendra de l'environnement de celui-ci.

Seuls des calculs "ab initio" pourraient le prouver ou des mesures d'affinité de ce monomère vis-à-vis de complexes métalliques asymétriques à structure connue.

Quand on ajoute le sulfure de propylène pour opérer la polymérisation à basse température, les sites stéréosélectifs, une fois former, doivent être invariants durant la polymérisation. En effet, les deux expériences réalisées en masse (E_I et E_{II} page 80) avec des rendements différents (57 et 72 %) à partir de semences optiquement actives préparées avec un monomère de même pureté optique, montrent que l'activité optique du monomère résiduel augmente avec le rendement de la polymérisation. Dans les deux cas, r = 1,03 avec des valeurs pour $\frac{r-1}{r+1}$ de 0,0165 et 0,0164. De plus, le fait que le coefficient de tacticité σ ne varie pratiquement pas ($0,76_5 \leqslant \sigma \leqslant 0,81$) avec le rendement (Tableau XVII p.59) milite en faveur de sites "figés" devant la réaction de polymérisation.

Si on appelle $(C_R^* R)_{St}$ un site stéréosélectif qui conduira à une chaîne poly R, formé à partir d'un centre actif C_R^*, et C_{nst} tous les centres actifs non stéréosélectifs conduisant à des chaînes atactiques, les différentes équations de réactions suivantes sont possibles.

$$C_R^* + R \xrightarrow[k_{21}]{} (C_R^* R)_{St} \xrightarrow[k_{31}]{R} \text{poly R}$$

$$C_S^* + R \xrightarrow[k_{22}]{} (C_S^* R)_{St} \xrightarrow[k_{32}]{R} \text{poly R}$$

$$C_M + R \xrightarrow[k_{23}]{} (C_M R)_{St} \xrightarrow[k_{33}]{R} \text{poly R}$$

$$C_R^* + S \xrightarrow[k_{24}]{} (C_R^* S)_{St} \xrightarrow[k_{34}]{S} \text{poly S}$$

$$C_S^* + S \xrightarrow[k_{25}]{} (C_S^* S)_{St} \xrightarrow[k_{35}]{S} \text{poly S}$$

$$C_M + S \xrightarrow[k_{26}]{} (C_M S)_{St} \xrightarrow[k_{36}]{S} \text{poly S}$$

$$C_{nSt} \xrightarrow[k_{37}]{R \text{ et } S} \text{poly RS}$$

Puisque la réaction est homostérique, la vitesse d'adsorption d'une molécule R sur un centre C_R^* lors de la formation d'un site stéréospécifique sera plus grande que celle de S sur ce même site; il en sera de même pour R sur $(C_R^*R)_{St}$ par rapport à son antipode optique S, et pour S vis-à-vis de C_S^* et de $(C_S^*S)_{St}$; il en résulte

$$k_{21} > k_{22} \quad \text{et} \quad k_{31} > k_{32}$$

Si nous opérons en solution dans les conditions où la tacticité des polymères obtenus n'est pas égale à 1, tous les centres actifs ne sont pas stéréosélectifs et certains des C_S^* , C_M et C_R^* conduisent à des C_{nSt}.

On peut résumer l'ensemble des hypothèses précédemment admises dans un Tableau (Tableau XXVIII) en exprimant les consommations des énantiomères R et S :

$$-\frac{d(R)}{dt} = \left[k_{31}\left[(C_R^*R)_{St}\right] + k_{32}\left[(C_S^*R)_{St}\right] + k_{33}\left[(C_MR)_{St}\right] + k_{37}\left[C_{nSt}\right] \right](R)$$

$$-\frac{d(S)}{dt} = \left[k_{34}\left[(C_R^*S)_{St}\right] + k_{35}\left[(C_S^*S)_{St}\right] + k_{36}\left[(C_MS)_{St}\right] + k_{37}\left[(C_{nSt})\right] \right](S) .$$

Reprenons maintenant les différentes expériences.

a) semences préparées à partir de $(\pm)_{SP}$

Dans ce cas $(C_S^*) = (C_R^*)$ et lors de la polymérisation à basse température, il y aura stéréosélection, mais pas de stéréoélection.

b) semences préparées à partir de $(-)_{SP}$ (E_2)

Les équilibres (1) seront déplacés vers l'espèce

(C_S^*) et dans ce cas, nous aurons donc :

$$(C_S^*) > (C_R^*)$$

Lors de l'addition du monomère racémique pour effectuer la polymérisation, il en résulte, du fait du plus grand nombre de C_S^* et de la plus grande affinité de S pour C_S^* :

$$\left[(C_S^*S)_{st}\right] > \left[(C_R^*R)_{st}\right]$$

et on pourra observer le phénomène de stéréoélection.

c) On commence par préparer une séquence racémique, puis on ajoute une séquence d'optiquement actif avant de poursuivre la polymérisation avec du racémique (E_{20}); on se retrouve pratiquement dans le cas précédent et l'activité optique du monomère récupérée est comparable.

d) une séquence de polysulfure de propylène optiquement actif est préparée et on poursuit la préparation des semences avec une séquence racémique (E_{200}) toujours à la température ordinaire; l'équilibre (1) est encore déplacé vers la formation de l'espèce C_S^* par effet de mémoire et on observe encore une très faible stéréoélection.

Nos hypothèses sont en accord également avec les autres résultats obtenus par stéréoélection :

Le mécanisme de la polymérisation stéréoélective ne doit pas faire intervenir, dans notre cas, l'effet de fin de chaîne, puisque la présence de sulfure d'éthylène au cours de la polymérisation n'entraîne pas une disparition rapide de la stéréoélection (E_{2000}).

Si l'on prépare une séquence optiquement active plus longue (dans un rapport 1 à 3), la stéréoélection augmente légérement par suite du plus grand nombre de C_S^* (E_8).

On doit noter également la même "anomalie" qu'en polymérisation stéréospécifique. Le fait de polymériser le sulfure de propylène racémique dans le tétrahydrothiophène, n'altère pas les sites stéréoélectifs puisque l'activité optique du monomère récupéré est élevée pour ce système (E_{12}).

Quand on abaisse la température de polymérisation, on modifie les vitesses d'insertion du monomère; la différence de réactivité entre R et S, vis-à-vis de $(C_R^*R)_{St}$ et $(C_S^*S)_{St}$ sera encore amplifiée, d'où l'augmentation de la stéréoélection (E_9). De plus, on doit favoriser la formation de sites "à tendance R ou S", C_R^* et C_S^*, au détriment des C_M.

Quelles hypothèses peut-on formuler sur la nature des centres C_S^* et C_R^* ? On se trouve devant la même difficulté que pour les centres stéréosélectifs. La chaîne de polysulfure optiquement actif aurait pu jouer un rôle dans la formation du complexe chiral de cadmium par complexation de soufres d'une chaîne. Cela semble contredit par les expériences E_5 et E_5' (Tableau XX, page 78).Dans la première expérience, on prépare des semences racémiques et on ajoute du polysulfure optiquement actif dans la solution avant d'effectuer la polymérisation. Dans E_5' on dissout du polymère optiquement actif dans du toluène en présence du catalyseur et après agitation on évapore à sec la solution avant d'ajouter le monomère racémique. Dans les deux cas, le monomère récupéré est parfaitement racémique; la chaîne ne suffit donc pas à provoquer la stéréoélection.

De plus, nous avons vu que même effectuée dans le tétrahydrothiophène à basse température, la polymérisation pouvait être encore stéréoélective; or, dans ce solvant, les associations entre les soufres de la chaîne et le cadmium ne sont pas prédominantes; ceci confirme l'hypothèse précédente. Une autre éventualité pourrait être cependant l'intervention des soufres de la propre chaîne du site stéréoélectif, excluant l'effet des chaînes voisines.

Ces centres chiraux sont stables puisque dans l'expérience E_7, on a chauffé une solution de semences optiquement actives sous vide dynamique pendant cinq heures à 50°C avant de

poursuivre la polymérisation à 0°C avec le monomère racémique. A temps de polymérisation égal lors d'une expérience témoin, on constate un rendement moins élevé par suite de la destruction de centres actifs, mais la stéréoélection ne semble pas altérée (r est toujours égal à 1,03).

Enfin, la stéréoélection dépend de l'activité optique du monomère utilisé pour préparer les semences. Si l'on part d'un monomère ayant une activité optique de -29,2 (liq.), le pouvoir rotatoire du monomère non consommé, pour un rendement voisin de 60 % est de +0,75 (liq.), alors que dans les mêmes conditions opératoires et un rendement moins élevé, l'activité optique du monomère résiduel est de +1,90 (liq.) avec un pouvoir rotatoire du monomère utilisé dans la préparation des semences de $[\alpha]_D^{25} = -49,1$ (liq.).

Le groupement porté par la deuxième valence du cadmium qui ne conduit pas à une chaîne macromoléculaire, ne doit pas intervenir dans la réaction stéréoélective puisque l'activité optique du monomère recupéré ne change pas que l'on commence par une séquence racémique suivie de la séquence optiquement active, ou que l'on prépolymérise directement avec le monomère optiquement actif (E_2 - E_{20}).

V - 2 - 3) Mécanisme réactionnel

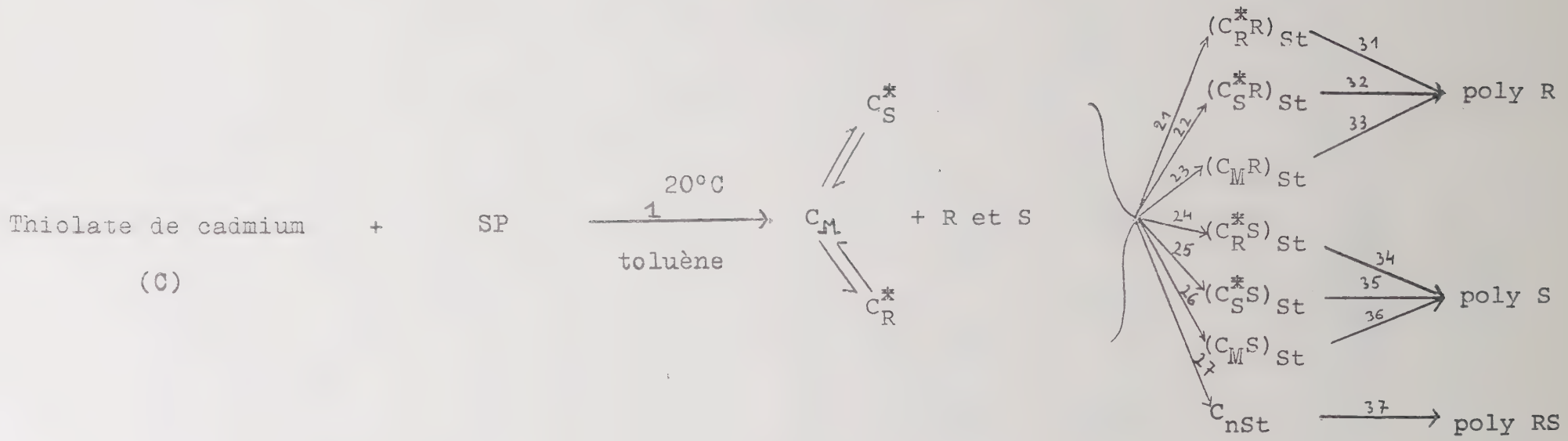
Pour essayer de comprendre un peu mieux ce qui se passe, il est intéressant de comparer le système étudié à ceux du sulfure de propylène (A) et du tertbuthylthiranne (B) amorcés par $ZnEt_2$/(-)DMBD. Dans les deux derniers systèmes, nous savons que la réaction de polymérisation a lieu en milieu hétérogène. Pour (A), la température de polymérisation est san effet sur la stéréoélection, alors que dans (B) elle joue un rôle important puisque l'énantiomère choisi préférentiellement en dépend (139). Nous avons vu que dans notre cas la stéréoélection varie aussi avec la température.

Dans le cas du terbutylthiranne, DUMAS a montré que la loi de la stéréoélection est du deuxième ordre, alors que dans celui du méthylthiiranne, elle est du premier ordre. Il a défini une constante de stéréoélection ρ telle que

$\frac{V_R}{V_S} = \rho \frac{(R)^2}{(S)^2}$; la concentration relative en centres des types R et et S varie continuellement durant la polymérisation. En outre, le rapport énantiomérique (R/S) du monomère initial n'a aucune influence sur la constante de stéréoélection; M. SEPULCHRE (140) au contraire, a mis en évidence une variation importante de r avec la pureté optique du monomère initial dans le cas du méthylthiiranne.

Pour les trois systèmes et en vue d'expliquer la spécificité des réactions, il est raisonnable d'admettre une complexation du monomère sur les centres actifs avant l'insertion dans la chaîne. Ces centres actifs ne seraient pas préformés, mais créés lors de l'addition du monomère; dans le cas du systme $ZnEt_2$/(-) DMBD, c'est la différence d'affinité du catalyseur optiquement actif pour R et S qui crée au départ un déséquilibre du nombre de sites R et S; alors que pour le système homogène, c'est la présence du monomère optiquement actif dans les semences qui est responsable de la différence d'affinité pour R et S des différents centres actifs; dans les trois cas, le résultat est analogue : le nombre de sites R et S n'est pas équivalent et la vitesse d'insertion du monomère n'est pas la même pour chaque site.

Nous avons réuni dans un dernier Tableau les différentes étapes supposées de la polymérisation du sulfure de propylène en phase homogène par les thiolates de cadmium.



nature du monomère utilisé
pour préparer les semences:

a) monomère racémique : $((-)SP) = ((+)SP) \Longrightarrow (C^*_S) = (C^*_R) \Longrightarrow$ pas de stéréoélection

b) monomère optiquement actif : $((-)SP) > ((+)SP) \Longrightarrow (C^*_S) > (C^*_R)$ et $[(C^*_S S)_{St}] > [(C^*_R R)_{St}]$

$$k_{21} \simeq k_{25} > k_{22} \simeq k_{24} \quad \text{et} \quad k_{31} \simeq k_{35} > k_{32} \simeq k_{34}$$

$$(C) = \Sigma\left[(C)_{St}\right] + \left[C_{nSt}\right]$$

Le rapport $[C_{nSt}]/[(C)_{St}]$ dépend des conditions de polymérisation.

CONCLUSION.

L'utilisation des thiolates de zinc et de cadmium comme agents d'amorçage nous a permis d'étudier la polymérisation stéréospécifique du méthylthiiranne en phase homogène.

Tout l'agent d'amorçage étant alors consommé, on pouvait espérer rencontrer moins de difficultés d'interprétation que dans l'étude des systèmes hétérogènes.
Nous avons montré que la réaction de polymérisation a lieu par l'intermédiaire d'espèces actives stables, faisant intervenir une seule valence du métal, sans réaction de terminaison et de transfert.

Nous avons préparé des polysulfures de propylène stéréoréguliers à partir des thiolates de cadmium, alors qu' avec les équivalents du zinc les polymères sont atactiques.

Des essais de viscosimétrie sous vide montrent l'existence d'associations importantes des chaînes de polymère. Il doit y avoir deux types d'associations faisant intervenir les extrémités des chaînes ou les soufres de polymère avec le cadmium ou le zinc.

Par cryométrie sous vide, nous avons montré que l'agent d'amorçage était lui-même associé.

L'apport à cette étude de la résonance magnétique nucléaire du carbone 13 a été primordial; cette technique nouvelle nous a permis d'atteindre directement et de mesurer la

régularité de la chaîne de polysulfure de propylène, ce qui n'était possible auparavant que par deutériation spécifique du monomère.

Nous avons pu ainsi observer les différents facteurs qui peuvent modifier la stéréospécificité de cette polymérisation: nature de l'agent d'amorçage, température, solvant, concentrations du monomère et des centres actifs.

Par résonance magnétique nucléaire, nous avons mis en évidence la complexation du cadmium par le sulfure de propylène en choisissant un modèle simple : méthylthiiranne-diméthylcadmium. Nous avons ainsi montré qu'il existe plusieurs états de complexation selon le rapport monomère/organocadmien et que le diméthylcadmium est lui-même autoassocié.

En préparant des semences optiquement actives, il se crée une asymétrie dans le système homogène catalytique et la polymérisation poursuivie avec du monomère racémique est stéréoélective, de type homostérique.

L'activité optique du monomère résiduel est toujours faible, mais significative; elle dépend des conditions de préparation des semences et de polymérisation. Cette étude apporte ainsi des éléments de réponse quant au mécanisme de la polymérisation stéréospécifique et suggère des hypothèses sur la nature des sites actifs.

La comparaison avec des amorceurs de polymérisations hétérogènes, étudiés au laboratoire pour la polymérisation du sulfure de propylène ou du terbutylthiiranne fait apparaître des analogies, mais aussi les caractères propres des différents systèmes.

Ce travail a enfin montré les avantages présentés pour un système homogène pour l'étude de la polymérisation stéréospécifique du sulfure de propylène, tout en révélant les difficultés liées à la complexité des phénomènes mis en jeu dans la réaction.

REFERENCES

1) S. BOILEAU et P. SIGWALT, C.R. Acad. Sci. Paris 272, 882 (1961)
2) J.C. FAVIER, S. BOILEAU et P. SIGWALT, Europ. Polym. J. 4, 3 (1968)
3) P. GUERIN, P. HEMERY, S. BOILEAU et P. SIGWALT, Europ. Polym. J., 7, 953 (1971)
4) P. GUERIN, S. BOILEAU et P. SIGWALT, Europ. Polym. J., 7, 1119 (1971)
5) P. HEMERY, S. BOILEAU et P. SIGWALT, Europ. Polym. J., 7, 1581 (1971)
6) L.A. KOROTNEVA, G.P. BELONOVSKAYA, N.A. KOROL et B.A. DULGOPLOSK, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 178, 1084 (1968)
7) E.J. GOETHALS, Am. Chem. Soc. Preprints, 13, 1, 51 (1972)
8) P. SIGWALT, Chimie et Industrie, 96, n°4, 909 (1966)
9) M. SANDER, Chemical Rewiews n°3, 297 (1966)
10) R.H. GOBRAN, M.B. BERENBAUM et S.W. OSBORN, Chemistry of Sulfides, 145, Interscience (1968)
11) P. SIGWALT, Ring-opening polymerisation, 197 Dekker (1969)
12) P. SIGWALT IUPAC International Symposium on Macromolecular Chemistry (Budapest), Akademiai Kiado, 251 (1969)
13) L.A. KOROTNEVA, G.P. BELONOVSKAYA, Russian Chem. Reus., 41, 1, 83 (1972)
14) F. LAUTENSCHLAEGER, J. Macromol. Sci., A 6, 6, 1089 (1972)
15) J.P. MACHON et P. SIGWALT, C.R. Acad. Sci. Paris 260, 549 (1965)
16) S. ADAMEK, B.B.WOOD et R.T. WOODHAMS, Rubber Plastic Age, 46, 55 (1965)
17) DUNLOR RUBBER COMPANY LIMITED, Brevet d'invention Fr., 1363722 (1964)
18) P. DUMAS, Thèse 3ème Cycle, Paris 1970
19) E.J. VANDENBERG, Société Hercules Powder Company, Brevet d'invention Fr., 1444975, 1966
20) S. BOILEAU, G. CHAMPETIER et P. SIGWALT, Makromolek. Chem., 69, 180 (1963)
21) W. COOPER, D.R. MORGAN et R.T. WRAGG, Europ. Polym. J., 5, 71 (1969)

22) GOODYEAR TIRE and Rubber COMPANY, J. Polym. Sc. B 5, 793 (1967)
23) S.W. OSBORN, T.F. WELLS, E.L. KUTCH, THIOKOL Chemical Corporation, Brevet d'invention Fr. 1381-012 (1964)
24) N. SPASSKY et P. SIGWALT, Bull. Soc. Chim. France 1967, 4617
25) Y. ISHII, M.OBARA et Y. FUJITA, J. Chem. Soc. Japan 67, 616 (1964)
26) A. NOSHAY et C.C. PRICE, J. Polym. Sci. 54, 533 (1961)
27) R.T. WRAGG, J. Chem. Soc. C 2087 (1969)
28) W. COOPER, D.R. MORGAN et R.T. WRAGG, Europ. Pol.J., 5, 71(1969)
29) D.R. MORGAN et R.T. WRAGG, Makromolek. Chem., 125, 220 (1969)
30) A. NICCO et B. BOUCHERON, Europ. Pol. J., 6, 1477 (1970)
31) A. STOKES, Europ. Pol. J., 6, 719 (1970)
32) D.W. NASH et D.C. PEPPER, Polymer., 16, 105 (1975)
33) W. COOPER et D.R. MORGAN, Europ. Pol. J., 6, 363 (1970)
34) L. SOUSSELIER, Thèse 3ème Cycle, Paris 1974
35) M. MORTON, R. KAMMERECK et L.J. FETTERS, Macromolecules 4, 11 (1971)
36) T. TSUTNETSUGU, J. FURUKAWA et T. FUENO, J. Polym. Sci. part.A, 9, 3541 (1971)
37) D. LASSALE, Doctorat d'Etat, Université de Paris, 1972
38) G. NATTA, J. Polym. Sci., 16, 143 (1955)
39) H. SAKAKIHARA, Y. TAKAHASHI, H. TADOKORO, P. SIGWALT et N. SPASSKY, Macromolecules, 2, 515 (1969)
40) K.J. IVIN et M. NAVRATIL, J. Pol. Sci. B, 8, 51 (1970)
41) K.J. IVIN et M. NAVRATIL, J. Pol. Sci. A, 9, 1 (1971)
42) K.J. IVIN, E.D. LILLIE, P. SIGWALT et N. SPASSKY, Macromolecules 4, 345 (1971)
43) DODDI, FORSMAN et PRICE, Macromolecules 4, 468 (1971)
44) E. BREITMAIER, G. JUNG et W. VOELTER, Angew. Chem. Internat. Ed. 10, 673 (1971)
45) E.W. RANDALL, Current Awareners, N°26
46) T.C. FERRAR et E.D. BRECKER, "Pulse and Fourier transform N.M.R., Introduction to theory and methods" Acad. Press, 1971
47) R.A. HOFFMAN et S. FORSEN, Progr. Nuc. Mag. Res., 1, 82 (1966)
48) W.V. PHILIPSBORN, Angew. Chem., 83, 470 (1971)
49) E. WENKERT, A.O. CLOUSE, D.W. C CHRAN et D. DODDRELL, J. Amer. Chem. Soc., 91, 6879 (1969)
50) H.J. REICH, M. JAUTELAT, M.T. MESSE, F.J. WEIGERT et J.D. ROBERTS, J. Amer. Chem. Soc., 91, 7445 (1969)

51) J. SCHAEFER, Macromolecules, 2, 210 (1969)
52) J. SCHAEFER, Macromolecules, 2, 533 (1969)
53) W.J. HORSLEY et H. STERNLICHT, J. Amer. Chem. Soc. 90, 3738 (1968)
54) L.F. JOHNSON, F. HEATLEY et F.A. BOVEY, Macromolecules 4 (3), 175 (1970)
55) P. HEMERY, Communication au Symposium International de Chimie Macromoleculaire, IUPAC, Madrid (1974)
56) N. SPASSKY et P. SIGWALT, Europ. polym. J., 7, 7 (1971)
57) H. SAKAKIHARA, Y. TAKAHASHI, H. TADOKORO, P. SIGWALT et N.SPASSKY, Macromolecules, 2 (5), 515 (1969)
58) P. GUERIN, S. BOILEAU et P. SIGWALT, Europ. Polym. J. II, 337 (1975)
59) K.J. IVIN, E.D. LILLIE et I.H. PETERSEN, Makromol. Chem. 168, 217 (1973)
60) S. BOILEAU, H. CHERADAME, P. GUERIN et P. SIGWALT, J. Chim. phys. 69 (10), 1420 (1972)
61) S. BOILEAU, H. CHERADAME, W. LAPEYRE, L. SOUSSELIER et P. SIGWALT, J. Chim. phys. 70 (6), 879 (1973)
62) S. BOILEAU, H. CHERADAME, N. SPASSKY, K.J. IVIN et E. LILLIE, C.R. Acad. Sci., Paris, 275 C, 535 (1972)
63) C. CARNO, A. ROGGERO et T. SALVATORI, Europ. Polym. J., 10, 525 (1974)
64) F.G. BORDWELL et H.M.A. ANDERSEN, J. Amer. Chem. Soc., 75, 4959 (1953)
65) R.E. LUTZ, R.L. WAYLAND Jr. et H.G. FRANCE, J. Amer. Chem. Soc. 72, 5511 (1950)
66) H. SCHLENK et B. LAMP, J. Amer. Chem. Soc. 73, 5493 (1951)
67) A.E. OSTERBERG, Org. Synth. coll., Vol I, 179
68) O.V. KRYLOV et U.S. LIVSHITS, Tet. Letts, 1181 (1965)
69) A. ABRAGRAM, The principles of nuclear magnetism Oxford, 1960
70) P. PINO, F. CIARDELLI, G.P. LORENZI et G. MONTAGNOLI, Makromol. Chem., 61, 207 (1963)
71) M. GOODMAN, K.J. CLARK, M.A. STARKE et A. ABE, Makromol. Chem., 72, 131 (1964)
72) P. PINO, G.P. LORENZI et E. CHIELLINI, J. Polym. Sci., Part. C, 16, 3279 (1968)
73) D. BASAGNI, A.M. LIQUORI et B. PISPISA, J. Polym. Sci., Port B, 2, 241 (1964)

74) C.C. PRICE et M. OSGAN, J. Amer. Chem. Soc., 78, 4787 (1956)

75) T. TSURUTA, S. INOUE, N. YOSHIDA et Y. YOKOTA, Makromol. Chem. 81, 191 (1965)

76) C.C. PRICE et N.S. CHU, J. Polym. Sci., part. A, 1, 1105(1963)

77) N. SPASSKY et P. SIGWALT, Bull. Soc. Chim. France, 1967, 4617

78) N. SPASSKY et P. SIGWALT, Tet. Letts, 3541 (1968)

79) P. DUMAS, N. SPASSKY et P. SIGWALT, Makromol. Chem., 1972, 156, 55

80) G. NATTA et M. FARINA, Makromol. Chem., 43, 251 (1961)

81) P. PINO, Adv. Polymer. Sci. 4, 393 (1965)

82) T. TSURUTA, Stereochemistry in Macromolecules, A.D.Ketley Ed 2 167 (1967)

83) T. TSURUTA, J. Polym. Sci. D, 179 (1972).

84) R.C. SCHULTZ et E. KAISER, Adv. Polymer. Sci. 4, 236 (1965)

85) M. ISHIMORI et T. TSURUTA, Makromol. Chem., 64, 100 (1963)

86) M. ISHIMORI, T. TOMOSHIGE et T. TSURUTA, Makromol. Chem. 1968, 120, 161

87) M. ISHIMORI, G. HSIUE et T. TSURUTA, Makromol. Chem., 124, 143 (1969)

88) S. INOUE, I. TSUKUWA, M. KAWAGUCHI et T. TSURUTA, Makromol. Chem., 103, 151 (1967)

89) T. TSURUTA, S. INOUE, M. ISHIMORI et N. YOSHIDA, J. Polym. Sci. Part. C., 4, 267 (1963)

90) S. INOUE, T. TSURUTA et J. FURUKAWA, Makromol. Chem., 53, 215 (1962)

91) T. TSURUTA, S. INOUE, N. YOSHIDA et J. FURUKAWA, Makromol. Chem. 55, 230 (1962)

92) S. INOUE, Y. YUKOTA, N. YOSHIDA et T. TSURUTA, Makromol. Chem., 90, 131 (1966)

93) J. FURUKAWA, S. AAKATSU et T. SAEGUSA, Makromol. Chem. 81, 100 (1965)

94) Y. KUMATA, J. FURUKAWA et T. SAEGUSA, Makromol. Chem. 105, 138 (1967)

95) C. COULON, Thèse 3ème Cycle, Paris, 1975

96) W. LAPEYRE, H. CHERADAME, N. SPASSKY et P. SIGWALT, J. Chim. Phys., 5, 838 (1973)

97) N. SPASSKY et P. SIGWALT, C.R. Acad. Sci., 265, 624 (1967)

98) J. FURUKAWA, N. KAWABATA et A. KATA, J. Polym. Sci. Part. B, 5, 1073 (1967)

99) M. SEPULCHRE, Thèse d'état, Paris 1974
100) P. DUMAS, N. SPASSKY et P. SIGWALT, Makromol. Chem., 156, 55 (1972)
101) A. DEFFIEUX, M. SEPULCHRE, N. SPASSKY et P. SIGWALT, Makromol. Chem., 1974, 175, 339
102) B. SARRAZIN, Thèse 3ème Cycle, Paris, 1970
103) B. SARRAZIN et N. SPASSKY, C.R. Acad. Sci., 271, 1232 (1970)
104) P.A. LEVERRE et A. WALTI, J. Biol. Chem. 68, 415 (1926)
105) M.P. KLEIN et J.S. WAUGH, Phys. Rev., 116, 960 (1959)
106) G.E. MACIEL et M. BORZO, Chem. Commun., 394 (1973)
107) G.E. MACIEL et M. BORZO, J. Magn. Reson. 10, 388 (1973)
108) T. AXENROD et G. WEBB, N.M.R. of Nuclei Other Than Protons, Wiley. Interscience, New-York, 1974, Chapitre 23
109) R.J. KOSTELNIK et A.A. BOTHNER-BY, J. Magn. Reson., 14, 141 (1974)
110) F.M. RAOULT, Ann. Chim. Phys. 2, 66 (1884)
111) F.M. RAOULT, Cryoscopie Scientia, n°13, octobre 1901
112) Y. DOUCET, Techniques et applications de la cryométrie (Dunod Editeur) Paris 1959
113) J.H. MUSHER et R.G. GORDON, J. Chem. Phys., 36, 3097 (1962)
114) F.J. WEIGERT, M. WINOKUR et J.D. ROBERTS, J. Amer. Chem. Soc., 90, 1566 (1968)
115) W. BREMSER, M. WINOKUR et J.D. ROBERTS, J. Amer. Chem. Soc., 92, 1080 (1970)
116) F. HUET, E. HENRY-BASCH et P. FREON, Bull. Soc. Chim. France, 1426 (1970)
117) G. LEVY, J.P. LAURENT, Ph. de LOTH, J. Chim. Phys. 68, 621 (1971)
118) G. LEVY, Ph. de LOTH, F. GALLAIS, 69, 601 (1972)
119) O. NAKASUGY, M. ISHIMORI et T. TSURUTA, Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 4, 871 (1974)
120) G. MAVEL, J. Phys. Rad., 21, 37 (1960)
121) H.S. GUTOWSKY et A. SAIKA, J. Chem. phys., 21, 1688 (1953)
122) P. JOB, Ann. Chim. (Paris), 9, 113, (1928)
123) J.L. DIMICOLI et C. HELENE, J. Am. Chem. Soc., 95, 1036 (1973)
124) A.D. CARDIN, P.D. ELLIS, J.D. ODORN et J.W. HOWARD, Jr., J. Am. Chem. Soc., 97, 1672 (1975)
125) M. SEPULCHRE, N. SPASSKY et P. SIGWALT, Polymer. Preprints XXIV IUPAC Meeting, Helsinki 1972, 243

126) S. AHRLAND, J. CHATT et N.R. DAVIES, Quart. Rev., 12, 265 (1958)

127) J. SEYDEN-PENNE, Bull. Soc. Chim. France (1968), 3871

128) R.G. PEARSON, J. Am. Chem. Soc., 85, 3533 C (1963)

129) R.G. PEARSON, Science, 151, 172 (1966)

130) R.G. PEARSON et J. SONGSTAD, J. Am. Chem. Soc., 89, 1827 (1967)

131) S. LIVINGSTONE, Quart. Rev., 19, 386 (1965)

132) M. ISHIMORI, U. NAKASUGI, K. YOKOBORI et T. TSURUTA, Makromol. Chem. 41, 171 (1973)

133) D.P. CRAIG, A. MACCOLL, R.S. NYHOLM, L.E. ORGEL et L.E. SUTTON, J. Chem. Soc., 332 (1954)

134) G.P. BELONOVSKAYA, YU. P. KUTZNETSOV, V.M. DENISOV, Colloque sur l'ouverture des cycles IUPAC, JABLONA (1975)

135) E. LIPPERT et H. PRIGGE, Ann. 659, 81 (1962)

136) R.S. DRAGO et B.B. WAYLAND, J. Amer. Chem. Soc., 87,357(1965)

137) R.S. DRAGO, G.C. VOGEL et T.E. NEEDHAM, J. Amer. Chem. Soc., 93, 6014 (1971)

138) R.S. DRAGO, J. Chem. Educ., 51, 300 (1974)

139) P. DUMAS, Communication privée

140) M. SEPULCHRE et N. SPASSKY, Communication au Colloque sur l'ouverture des cycles, IUPAC - JABLONA 1975